Prof. Dr. G. VITTORIO VILLAVECCHIA
Direttore dei Laboratori Chimici delle Dogane
CON LA COLLABORAZIONE DEI DOTTORI
G. FABRIS - A. BIANCHI - G. ARMANI - G. ROSSI - G. SILVESTRI
G. BOSCO - R. BELASIO - F. BARBONI - A. CAPPELLI

TRATTATO
DI
CHIMICA ANALITICA APPLICATA

METODI E NORME
per l'esame chimico dei principali prodotti industriali ed alimentari

SECONDA EDIZIONE RIVEDUTA E AUMENTATA

VOLUME II

CON 113 ILLUSTRAZIONI NEL TESTO

ULRICO HOEPLI
EDITORE LIBRAIO DELLA REAL CASA
MILANO

1922

Digitized by the Internet Archive
in 2012 with funding from
County of Sonoma

http://archive.org/details/trattatodichimic00unse

TRATTATO

DI

CHIMICA ANALITICA APPLICATA

Prof. Dr. G. VITTORIO VILLAVECCHIA
Direttore dei Laboratori Chimici delle Dogane

CON LA COLLABORAZIONE DEI DOTTORI

G. FABRIS - A. BIANCHI - G. ARMANI - G. ROSSI - G. SILVESTRI
G. BOSCO - R. BELASIO - F. BARBONI - A. CAPPELLI

TRATTATO
DI
CHIMICA ANALITICA APPLICATA

METODI E NORME
per l'esame chimico dei principali prodotti industriali ed alimentari

SECONDA EDIZIONE RIVEDUTA E AUMENTATA

VOLUME II

CON 113 ILLUSTRAZIONI NEL TESTO

ULRICO HOEPLI
EDITORE LIBRAIO DELLA REAL CASA
MILANO
1922

PROPRIETÀ LETTERARIA

Tipografia Sociale di Carlo Sironi — Milano, G. Mameli, 15.
(Made in Italy)

INDICE SISTEMATICO

CAP. I. – **Farine, amidi e prodotti derivati** . . . . *Pag.* 1

Farine . . . . . » 1
Tab. I. Esempi di composizione dei prodotti della macinazione dei grani teneri e duri . . . . . » 31
Tab. II. Esempi della composizione di farine di altri cereali . . . . . » 32
Pane . . . . . » 32
Paste alimentari . . . . . » 39
Tab. III. Ricerca dei colori gialli organici artificiali nelle paste . . . . . » 43
Amidi e fecole . . . . . » 44
Destrina . . . . . » 48

CAP. II. – **Zuccheri e prodotti che ne contengono** . . » 53

Metodi generali . . . . . » 53

Metodo areometrico . . . . . » 54
Tab. IV. Relazione fra i gradi Brix ed il peso specifico a 17°.5 C. . . . . » 56
Tab. V. Relazione fra i gradi Brix ed il peso specifico a 20° C. . . . . » 59
Tab. VI. Correzioni al grado apparente in peso per riportarlo a 17°.5 C. . . . . » 63
Tab. VII. Correzioni al grado apparente in peso per riportarlo a 20° C. . . . . » 64
Metodo rifrattometrico . . . . . » 64
Tab. VIII. Relazione fra l'indice di rifrazione e la concentrazione delle soluzioni zuccherine . . . . » 65

Tab. IX. Correzioni all'indice di rifrazione per la temperatura . . . . . *Pag.* 66
Metodo polarimetrico . . . . . » 66
Metodo chimico . . . . . » 85
Tab. X. Glucosio corrispondente al rame (Allihn) . » 88
Tab. XI. Zucchero invertito corrispondente al rame (Meissl) . . . . . » 89
Tab. XII. Maltosio corrispondente al rame (Wein) . . » 89
Tab. XIII. Lattosio corrispondente al rame (Soxhlet) » 90
Tab. XIV. Costanti dei principali zuccheri . . . » 92
Determinazione degli zuccheri in presenza gli uni degli altri . . . . . » 93

Parte speciale . . . . . » 102

Materie prime e prodotti dell'industria dello zucchero . » 102
Bietole . . . . . » 104
Sughi di diffusione . . . . . » 109
Sughi defecati . . . . . » 112
Sughi densi e siroppi . . . . . » 113
Masse cotte . . . . . » 115
Melasse . . . . . » 116
Zuccheri greggi . . . . . » 118
Tab. XV. Zucchero invertito corrispondente al rame (Herzfeld) . . . . . » 122
Tab. XVI. Fattori per il calcolo dello zucchero invertito (Meissl e Hiller) . . . . . » 123
Zuccheri raffinati . . . . . » 127
Fettucce esaurite . . . . . » 128
Acque di rifiuto e di lavaggio . . . . . » 129
Melme . . . . . » 129
Altri zuccheri . . . . . » 130
Glucosio . . . . . » 130
Maltosio . . . . . » 134
Zucchero invertito . . . . . » 136
Prodotti contenenti zuccheri . . . . . » 136
Candidi . . . . . » 136
Frutta al siroppo . . . . . » 142
Marmellate . . . . . » 143
Tamarindi . . . . . » 146
Cioccolata . . . . . » 146
Confetti . . . . . » 152
Boli di gomma . . . . . » 153
Biscotti e farine lattee . . . . . » 153
Marzapane. . . . . » 155
Citrati di magnesia . . . . . » 156
Miele . . . . . » 157

CAP. III. – **Birra** . . . . . *Pag.* 163

Determinazione del peso specifico . . . . . » 164
» dell'alcool . . . . . » 164
» dell'estratto . . . . . » 165
Calcolo del grado saccarometrico . . . . . » 166
» » di fermentazione . . . . . » 167
Determinazione ed esame delle ceneri . . . . . » 168
» dell'acidità . . . . . » 168
» dell'anidride carbonica . . . . » 169
» della glicerina . . . . . » 170
» del maltosio . . . . . » 170
» della destrina . . . . . » 171
» delle sostanze azotate . . . . . » 171
Ricerca e determinazione delle sostanze antisettiche . » 171
» delle sostanze dolcificanti artificiali . . . » 174
» delle sostanze amare estranee . . . . . » 174
» dei metalli nocivi e dell'arsenico . . . . » 174
» della pastorizzazione . . . . . » 175
Esame microscopico . . . . . » 175

CAP. IV. – **Vino** . . . . . » 179

Esame organolettico . . . . . » 181
Determinazione del peso specifico . . . . . » 182
» dell'alcool . . . . . » 182
Tab. XVII. Calcolo del grado alcoolico. . . . » 185
Determinazione dell'estratto . . . . . » 188
Tab. XVIII. Calcolo dell'estratto totale . . . » 190
Determinazione delle ceneri . . . . . » 196
» dell'alcalinità delle ceneri. . . . » 197
» dell'acidità . . . . . » 197
» dell'acido tartarico. . . . . » 201
» dell'acido lattico . . . . . » 202
» degli zuccheri . . . . . » 204
Ricerca della destrina e del glucosio impuro . . . » 207
Determinazione della glicerina . . . . . » 209
» dell'intensità colorante. . . . . » 212
Ricerca delle materie coloranti estranee . . . . » 214
Determinazione dei solfati . . . . . » 218
» dei cloruri . . . . . » 219
Ricerca dei nitrati . . . . . » 220
Determinazione dell'acido fosforico . . . . . » 222
Ricerca dell'acido citrico . . . . . » 224
» degli acidi minerali liberi . . . . . » 224
Tab. XIX. Calcolo dei rapporti *a/b* . . . . . » 228

Ricerca e determinazione delle sostanze antisettiche *Pag.* 229
» delle sostanze docificanti artificiali . . . » 235
» e determinazione dei metalli estranei . . » 239
Esame microscopico . . . . . » 241
Aceto . . . . . » 247

CAP. V. – **Spiriti e liquori** . . . . . » 256

Metodi generali . . . . . » 257

Caratteri organolettici . . . . . » 257
Determinazione dell'alcool . . . . . » 258
Tab. XX. Calcolo del grado alcoolico dal peso specifico . . . . . » 264
Tab. XXI. Correzione del grado Gay-Lussac per riportarlo a 15° . . . . . » 268
Tab. XXII. Correzione del grado Tralles per riportarlo a 15°.56 C. . . . . » 272
Determinazione dell'estratto e delle ceneri . . . » 276
Ricerca e determinazione delle impurezze. . . . » 276
Tab. XXIII. Tabella di diluizione per la gradazione di 90° . . . . . » 277
Tab. XXIV. Cm.^{3} di alcool da aggiungere per la gradazione di 50° . . . . . » 279
Tab. XXV. Cm.^{3} di acqua da aggiungere per la gradazione di 50° . . . . . » 280
Ricerca e determinazione dei metalli . . . . . » 294
» » dei denaturanti . . . . » 294
» » dell'alcool metilico . . . » 304

Parte speciale . . . . . » 307

Spiriti industriali . . . . . » 307
Tab. XXVI. Esempi di analisi di spiriti industriali » 308
Olii amilici . . . . . » 308
Acquavite . . . . . » 310
Tab. XXVII. Esempi di analisi di acquaviti . . » 310
Cognac . . . . . » 311
Tab. XXVIII. Esempi di analisi di cognac . . » 313
Rum . . . . . » 314
Tab. XXIX. Esempi di analisi di rum . . . . » 314
Acquaviti di frutta . . . . . » 315
Tab. XXX. Esempi di analisi di acquaviti di frutta » 319
Acquaviti di cereali . . . . . » 319
Tab. XXXI. Esempi di analisi di whisky e gin . » 320
Liquori . . . . . » 320

CAP. VI. – **Carne e suoi derivati** . . . . . *Pag.* 326

Carne . . . . . » 326
Carni insaccate . . . . . » 329
Tab. XXXII. Esempi di composizione di prodotti di salumeria italiani . . . . . » 340
Estratti di carne . . . . . » 341
Carni conservate in scatole . . . . . » 350

CAP. VII. – **Latte e suoi derivati** . . . . . » 355

Latte . . . . . » 355
Tab. XXXIII. Dati limiti per i latti genuini italiani. » 367
Latte conservato . . . . . » 369
Burro . . . . . » 374
Tab. XXXIV. Reazioni distintive delle sostanze coloranti per il burro . . . . . » 381
Tab. XXXV. Composizione media dei burri . . . » 384
Burro di siero . . . . . » 385
Burro artificiale . . . . . » 385
Formaggio . . . . . » 386

CAP. VIII. – **Sostanze grasse** . . . . . » 392

Metodi generali . . . . . » 393

Preparazione del campione e determinazioni preliminari » 393
Caratteri organolettici . . . . . » 394
Peso specifico . . . . . » 395
Potere rifrangente . . . . . » 395
Punti di fusione e solidificazione . . . . . » 397
Saponificazione . . . . . » 398
Comportamento coi solventi . . . . . » 399
Numero di acidità . . . . . » 399
» di saponificazione . . . . . » 402
» degli eteri . . . . . » 403
» degli acidi volatili . . . . . » 404
» di acetile . . . . . » 406
» di jodio . . . . . » 407
» » assoluto o interno . . . . . » 411
» degli acidi grassi insolubili e fissi . . . . » 411
Acidi grassi ossidati . . . . . » 413
Lattoni o anidridi interne . . . . . » 413
Determinazione della glicerina . . . . . » 414
» degli acidi grassi solidi e liquidi . . » 415
Tab. XXXVI. Acido stearico e palmitico dal numero di acidità . . . . . » 419

Tab. XXXVII. Acido palmitico e stearico dal punto di fusione . . . . . *Pag.* 419
Sostanze non saponificabili . . . . . » 420
Grado termosolforico . . . . . » 422
Rancidità . . . . . » 424
Seccatività degli olii . . . . . » 426
Reazioni cromatiche . . . . . » 427
Saggio elaidinico . . . . . » 429

Parte speciale . . . . . » 430

Olii vegetali. . . . . » 430
Olio di arachide . . . . . » 430
» di colza ed altre crocifere . . . . . » 435
» di cotone . . . . . » 439
» di lino . . . . . » 442
» di mandorle . . . . . » 444
» di olive . . . . . » 446
» di ricino . . . . . » 449
Tab. XXXVIII. Caratteri degli olii vegetali . . . » 450
Olio di sesamo . . . . . » 453
Grassi vegetali . . . . . » 454
Burro di cacao . . . . . » 454
Tab. XXXIX. Caratteri dei grassi vegetali . . . » 456
Olio di cocco . . . . . » 458
» di palma . . . . . » 458
» di palmisti . . . . . » 459
Altri grassi vegetali . . . . . » 459
Grassi animali . . . . . » 460
Sevo . . . . . » 460
Tab. XL. Tabella di Dalican . . . . . » 462
Oleomargarina . . . . . » 463
Grasso di maiale . . . . . » 464
Grasso d'ossa . . . . . » 471
Olio di piedi. . . . . » 473
Tab. XLI. Caratteri di grassi ed olii di animali terrestri . . . . . » 474
Olii di pesce ed altri animali marini . . . . . » 475
Olii di pesce e cetacei . . . . . » 476
Olio di fegato di merluzzo . . . . . » 477
Tab. XLII. Caratteri degli olii di animali marini . » 478
Cere . . . . . » 480
Cera d'api . . . . . » 480
Grasso di lana . . . . . » 486
Grasso di lana greggio . . . . . » 486
» depurato (Lanolina) . . . . . » 487
Spermaceti . . . . . » 488

Tab. XLIII. Caratteri delle cere . . . . . *Pag.* 489
Olio di spermaceti . . . . . » 490

CAP. IX. – **Prodotti industriali della lavorazione delle materie grasse** . . . . . » 491

Olio di lino cotto . . . . . » 491
Olii ossidati (olii soffiati) . . . . . » 493
Tab. XLIV. Carattere degli olii ossidati . . . . » 495
Olii induriti o idrogenati . . . . . » 496
Tab. XLV. Caratteri di olii idrogenati . . . . . » 498
Olio per rosso turco . . . . . » 498
Oleina (Acido oleico) . . . . . » 502
Tab. XLVI. Contenuto in stearina delle oleine . . » 503
Oleina del grasso di lana . . . . . » 503
Stearina (Acido stearico) . . . . . » 505
Stearina di grasso di lana . . . . . » 506
Degras . . . . . » 507
Candele . . . . . » 511
Saponi . . . . . » 515
Glicerina . . . . . » 525
Glicerina greggia . . . . . » 526
» pura . . . . . » 532
Tab. XLVII. Peso specifico delle glicerine . . . » 533

CAP. X. – **Olii essenziali** . . . . . » 536

Metodi generali . . . . . » 538

Caratteri organolettici . . . . . » 538
Determinazione del peso specifico . . . . . » 538
» del potere rotatorio . . . . . » 539
» dell'indice di rifrazione . . . . » 539
» del punto di solidificazione . . . » 541
» del punto di ebollizione – Distillazione frazionata . . . . . » 542
» della solubilità . . . . . » 543
» degli eteri . . . . . » 543
» degli alcooli liberi . . . . . » 546
» delle aldeidi . . . . . » 547
» dei fenoli . . . . . » 549
Ricerche delle sofisticazioni . . . . . » 550

Parte speciale . . . . . » 553

Essenze di agrumi . . . . . » 553
Essenza di arancio amaro . . . . . » 553

Essenza di arancio dolce . . . . . *Pag.* 554
» di bergamotto . . . . . » 554
» di limone . . . . . » 560
» » deterpenata . . . . . » 567
Tab. LVIII. Caratteri e composizione degli olii essenziali più comuni . . . . . » 568
Altri olii essenziali . . . . . » 580

CAP. XI. – **Trementina e suoi prodotti** . . . . . » 581

Trementina . . . . . » 581
Essenza di trementina . . . . . » 584
Colofonia . . . . . » 593
Olii di resina . . . . . » 597

CAP. XII. – **Vernici** . . . . . » 602

Prove pratiche . . . . . » 603
Analisi chimica . . . . . » 603
Tab XLIX. Densità e temperatura di ebollizione di alcuni solventi . . . . . » 608
Tab. L. Caratteri di alcuni solventi per vernici . » 608

CAP. XIII. – **Gomma elastica e guttaperca** . . . . » 613

Gomma elastica greggia e depurata . . . . . » 614
Factis . . . . . » 617
Gomma elastica vulcanizzata e manifatturata . . . » 619
Ebanite . . . . . » 624
Guttaperca . . . . . » 624

CAP. XIV. – **Prodotti tannici** . . . . . » 626

Materie prime ed estratti tannici . . . . . » 626
Esame qualitativo . . . . . » 626
Tab. LI. Reazioni caratteristiche delle sostanze tanniche . . . . . » 630
Analisi quantitativa . . . . . » 633
Tab. LII. Esempi della composizione di alcune materie tanniche . . . . . » 646
Tannino . . . . . » 647

CAP. XV. – **Inchiostri** . . . . . » 649

Saggi qualitativi . . . . . » 650
Analisi quantitativa . . . . . » 655
Prove pratiche . . . . . » 656

CAP. XVI. – **Cuoio** . . . . . *Pag.* 659

Cuoi al tannino . . . . . » 660
Prove fisiche e meccaniche . . . . . » 660
Analisi chimica . . . . . » 662
Tab. LIII. – Esempi di analisi di cuoi . . . . » 670
Cuoi al cromo . . . . . » 671
Prove fisiche e meccaniche . . . . . » 671
Analisi chimica . . . . . » 671

CAP. XVII. – **Sostanze coloranti organiche** . . . . . » 674

Legni e cortecce da tinta e loro estratti . . . . » 674
Estratto di campeggio . . . . . » 678
» di legno rosso . . . . . » 680
» di legno giallo . . . . . » 681
» di quercitrone . . . . . » 682
Indaco . . . . . » 683
Carmino d'indaco . . . . . » 690
Alizarina . . . . . » 691
Catecù, Gambier . . . . . » 694
Cocciniglia . . . . . » 696
Carmino . . . . . » 697
Colori organici sintetici . . . . . » 699
Identificazione dei colori . . . . . » 701
Tab. LIV. Coloranti basici e basici a mordente . » 704
Tab. LV. Coloranti salini ed allo zolfo solubili . » 705
Tab. LVI. Coloranti acidi ed acidi a mordente . » 706
Tab. LVII. Coloranti insolubili nell'acqua . . . » 709
Tab. LVIII. Coloranti riducibili e non riossidabili » 712
Tab. LIX. Coloranti riducibili e riossidabili . . » 713
Tab. LX. Coloranti non riducibili aminici . . . » 714
Tab. LXI. Coloranti non riducibili fenolici . . » 715
Ricerca delle sostanze estranee nei colori . . . . » 716
Valore tintorio dei colori . . . . . » 718

CAP. XVIII. – **Fibre tessili, Filati, Tessuti** . . . . » 720

Esame microscopico . . . . . » 720
Tab. LXII. Caratteri microscopici delle fibre vegetali » 726
Tab. LXIII. Caratteri microscopici delle fibre animali . . . . . » 733
Esame chimico . . . . . » 740
Ricerca qualitativa sulla natura delle fibre . . . » 746
Ricerca quantitativa delle fibre nei tessuti misti . » 750
Ricerca della natura delle tinte . . . . . » 761
Tab. LXIV. Coloranti gialli ed aranciati su lana . » 770

Tab. LXV. Coloranti rossi su lana . . . . . *Pag.* 772
Tab. LXVI. Coloranti porpora e violetti su lana . » 774
Tab. LXVII. Coloranti azzurri su lana . . . . » 776
Tab. LVIII. Coloranti verdi su lana . . . . » 778
Tab. LXIX. Coloranti bruni su lana . . . . » 780
Tab. LXX. Coloranti neri e grigi su lana . . . » 782
Tab. LXXI. Coloranti gialli ed aranciati su cotone » 790
Tab. LXXII. Coloranti rossi su cotone . . . . » 792
Tab. LXXIII. Coloranti porpora e violetti su cotone . . . . . » 794
Tab. LXXIV. Coloranti azzurri su cotone . . . » 796
Tab. LXXV. Coloranti verdi su cotone . . . » 798
Tab. LXXVI. Coloranti bruni su cotone . . . » 800
Tab. LXXVII. Coloranti neri e grigi su cotone . » 803
Ricerca della resistenza delle tinte sulle fibre . . . » 807
Ricerca della impermeabilizzazione . . . . . » 813
Ricerca della impermeabilità all'acqua . . . . » 816
Ricerca e determinazione della carica delle sete . . » 819
Esame fisico meccanico . . . . . » 828

INDICE ANALITICO DEI DUE VOLUMI . . . . . » 831

ERRATA-CORRIGE . . . . . » 845

Capitolo I.

FARINE, AMIDI E PRODOTTI DERIVATI

Sono da comprendersi in questo capitolo le farine, gli amidi e le fecole, e tra i derivati, il pane, le paste alimentari, la destrina. Di tutti questi prodotti si tratta successivamente nei seguenti articoli.

FARINE

Le farine sono prodotti di macinazione dei cereali e dei semi di alcune leguminose o di altre piante. Le più importanti sono quelle di frumento, di granoturco, di segala, di avena; di uso limitato sono quelle di ceci, fave, piselli, castagne.

L'analisi delle farine si fa generalmente allo scopo di constatarne la purezza, la genuinità e lo stato di buona conservazione, specialmente nei riguardi igienici ed il valore commerciale specialmente nei riguardi della panificazione.

Perciò i casi analitici che si possono presentare riguardo le farine sono generalmente i seguenti:

a) Stabilire la natura di una farina. In tale caso l'esame microscopico (V. n. 4) farà conoscere di che farina trattasi, e se di una sola o più specie.

b) Stabilire se trattasi di farina sana o guasta, o comunque alterata o adulterata. In tal caso bisogna ricorrere all'esame dei caratteri organolettici all'esame microscopico, alle determinazioni dell'acqua, delle ceneri, del glutine, dell'acidità descritte più avanti ai n 1, 4, 5, 6, 7, 8, e alla ricerca delle alterazioni, dei semi estranei e nocivi, delle polveri di legno, delle sostanze minerali estranee e dell'imbianchimento (Vedi ai nn 9, 10, 11, 12, 13).

c) Stabilire di che prodotti della macinazione trattasi, cioè: se di farine fine, bassi prodotti o miscugli. In tale caso si ricorrerà all'esame dei caratteri esterni, alla prova di setacciatura, all' esame microscopico ed alle determinazioni delle ceneri, del glutine, dell'acidità e della cellulosa (Vedi ai nn. 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 15).

d) Stabilire se una farina non guasta e non adulterata è più o mano atta alla panificazione. In tal caso si ricorrerà alle determinazioni delle ceneri, all'esame del glutine e ai saggi pratici di panificazione (Vedi ai nn. 6, 7, 14).

Occorrendo un'analisi completa si fanno, oltre alle determinazioni indicate alle lettere *b*, *c*, *d*, quelle degli idrati di carbonio, dell'azoto (rispettivamente sostanze azotate o proteiche), delle sostanze grasse, ed eventualmente quella dell'acido fosforico (Vedi ai numeri 16, 17, 18, 19).

Oltre alle farine propriamente dette trovansi anche in commercio farine preparate per usi speciali di cucina o pasticceria, per alimentazione di bambini, per usi medicinali, come le farine per budini, quelle di avena per nutrimento, le farine lattee, la revalenta arabica, le farine glutinate. Per l'esame di questi prodotti si ricorre all'osservazione microscopica per sapere di che farina si tratta, alla ricerca e determinazione degli zuccheri, della saccarina, delle sostanze aromatizzanti o coloranti (nelle farine per budini). Le farine di avena, di orzo e simili per nutrimento dietetico sono per lo più torrefatte; la torrefazione si può constatare, oltre che per mezzo dell'odore e del sapore, anche per mezzo della determinazione degli zuccheri e della destrina, che sono sempre in maggiore quantità nelle farine torrefatte che in quelle naturali (V. al n. 16). Nelle farine glutinate è importante la determinazione dell'azoto (V. al n. 17), dalla cui quantità si può desumere se realmente vi è stata aggiunta di glutine.

Prelevamento del campione. – Allorchè la farina è chiusa in sacchi, il campione si forma prelevandolo nelle parti periferiche e centrali dei sacchi stessi, mescolando poi intimamente le varie porzioni. Per la farina raccolta in casse, o in altro modo ammucchiata, si prelevano i campioni in punti diversi della massa; si riuniscono e si mescolano. Dalla miscela ottenuta nell'uno o nell'altro caso si preleva la quantità di farina occorrente per l'analisi (circa gr. 500), e si conserva preferibilmente in barattolo di vetro.

1. Esame organolettico. – Si deve esaminare come la farina si presenta al tatto (se più o meno morbida, se contiene grumi, ecc.); il suo odore (che si avvertirà meglio nelle farine prossime ad avariarsi facendole bollire con acqua addizionata di poca soda caustica), e il sapore (se gradevole o no); se in essa vi siano o no acari od altri parassiti visibili ad occhio nudo o per mezzo di una lente.

2. Esame del colore. – Questo esame si fa di confronto con farine tipiche di qualità conosciuta, e qualora le differenze di colorazione siano poco apprezzabili ad occhio nudo, col metodo seguente:

Sopra una tavoletta di legno nera a superficie liscia lunga cm. 14, larga cm. 7, provvista di manico, si forma, con 15–20 gr. di farina di qualità nota, un parallelepipedo lungo 5 cm., largo 3 cm., dello spessore di mm. 3; se ne rende liscia la superficie comprimendolo leggermente con una lastra di vetro, e con un coltello se ne tagliano netti i lati. Colle farine da esaminarsi si formano altrettanti parallelepipedi avendo cura che siano uno vicino all'altro. Si immerge poi, con cautela, la tavoletta tenuta obliquamente in una bacinella contenente acqua (preferibilmente acidulata con acido solforico) e vi si lascia circa 1 minuto, quindi la si ritira adagio e si osservano in confronto le colorazioni delle superfici farinose. Per facilitare la formazione dei parallelepipedi di farina si fa anche uso di appositi stampi.

Allorchè il saggio deve eseguirsi su farine granite occorre prima sfarinarle.

Tale saggio ha molta importanza per giudicare la qualità o finezza delle farine. Esso è adoperato correntemente, tanto nel commercio, quanto nel controllo della macinazione.

3. Prova di setacciatura. – Si fa usando di solito un setaccio di velo-seta del diametro di circa cm. 20, e che abbia 46 maglie per cm. Gr. 50 del prodotto da esaminare si mettono sul setaccio al quale si dà colla mano un movimento di andirivieni, tenendolo sopra due assicelle di legno, fissate internamente ai lati opposti di un telaio rettangolare, parimenti di legno; la setacciatura non dovrà protrarsi oltre 10 minuti. Quindi si raccoglie il residuo che è rimasto sul setaccio, lo si pesa e moltiplicando per 2 si avrà il % di parte grossolana rimasta sul setaccio. La differenza da 100 darà la parte più fina passata al setaccio.

Le due porzioni così separate si esaminano a parte, sia nei loro caratteri esterni, sia nei caratteri fisici e chimici (specialmente nel contenuto in ceneri. V. n. 6).

Questa prova è particolarmente importante per l'esame delle farine inferiori e tritelli.

4. Esame microscopico. – È un saggio importante col quale soltanto si può stabilire la natura di una farina e constatare se trattasi di una farina pura o mista ad altre farine od a sostanze estranee.

Questo esame è basato, nella pratica, quasi esclusivamente, sul riconoscimento dei granuli di amido, i quali presentano una forma propria e caratteristica per ogni vegetale da cui provengono.

Prima di descrivere il modo di operare si crede utile far precedere alcune norme pratiche da osservarsi nell'uso del microscopio.

a) Norme pratiche. – Una sufficiente ed uniforme illuminazione del campo visivo deve essere la prima cura dell'osservatore al microscopio, utilizzando una luce diffusa, non troppo intensa che verrà regolata mediante un'opportuna apertura del diaframma. Una illuminazione troppo viva può fare scomparire, o rendere difficilmente visibili, dei fini dettagli di struttura, nel caso, specialmente, in cui il preparato è molto trasparente. Ottenuta una conveniente illuminazione del campo, e posto il preparato sul tavolino del microscopio, si compie la messa a fuoco nel seguente modo: Sia con la vite a cremagliera, sia con cauti movimenti di rotazione, si abbassa il tubo del microscopio guardando lateralmente, *e non sull'oculare*, sino a quando l'obbiettivo è sufficientemente vicino al preparato. Questa distanza deve essere tanto più piccola quanto più l'obbiettivo è forte. Avvicinato così l'obbiettivo al preparato, per compiere la messa a fuoco si innalza lentamente il tubo, guardando sull'oculare. In questo modo si elimina il grave inconveniente, che facilmente avviene mettendo a fuoco osservando direttamente sull'oculare, di fare urtare la lente frontale dell'obbiettivo sul preparato, quando si sia inavvertitamente oltrepassato il piano dell'immagine.

Una volta messo a fuoco il preparato se ne compie l'osservazione mediante continui e piccoli movimenti della vite micrometrica che comanda il tubo, mentre si fa passeggiare il preparato, onde osservarlo in tutti i suoi punti. Il continuo movimento della vite micrometrica è di grande utilità, poichè le immagini fornite dal microscopio, specialmente se si compie l'osservazione a forte ingrandimento, riguardano un solo piano dell'oggetto, mentre la sua struttura completa risulta più evidentemente dalla sintesi delle immagini osservate nei loro diversi piani.

Circa l'ingrandimento da usarsi esso dipende dalla natura dell'osservazione e dell'oggetto; per i comuni saggi sulle farine, è sufficiente un ingrandimento massimo di 200–300 diametri. In generale, conviene fare un esame, dapprima a piccolo ingrandimento onde avere un concetto generale della sostanza da esaminare, e ricercare nel preparato i punti interessanti, e quindi studiarne i particolari ad un ingrandimento maggiore. Si osserva poi che, per ottenere un dato ingrandimento, conviene utilizzare un forte obbiettivo con un oculare debole, inquantochè l'ingrandimento dell'immagine dell'oggetto spetta essenzialmente all'obbiettivo, e di conseguenza da esso dipendono massimamente la fedeltà e la nitidezza dell'immagine stessa, mentre l'oculare non serve che a raccogliere ed ingrandire detta immagine.

Il microscopio va tenuto lontano dalla polvere, da sorgenti di calore, e dai vapori che si svolgono dai comuni reattivi chimici, vapori

che in breve tempo ne corroderebbero le parti metalliche e ne offuscherebbero le lenti.

b) Modo di operare. – Per compiere il saggio microscopico, si pongono in un mortaio varî pizzichi della farina presi in diversi punti di un campione bene rimescolato ed omogeneo, si aggiunge dell'acqua a poco a poco e si mescola accuratamente sino ad avere un liquido lattiginoso del tutto privo di grumi. Questo liquido, mantenuto in continua agitazione, si versa sopra una tela grossolana, a larghe maglie, tesa sugli orli di un bicchiere a calice, nel quale si raccoglie il liquido contenente in sospensione l'amido.

Di questo liquido bene rimescolato, se ne preleva una goccia mediante una bacchettina di vetro, la si dispone sopra un vetrino portaoggetti, si colloca il vetrino coprioggetti, e si osserva al microscopio con un ingrandimento di circa 200–300 diametri.

I diversi amidi si differenziano fra loro per la grandezza, la forma, la presenza eventuale di una stratificazione o di un ilo, ed infine per presentarsi isolati o riuniti in gruppi.

I caratteri microscopici del granuli amidacei più comuni sono descritti qui appresso e si vedono ben distinti nelle figure con ingrandimento di 200 diametri che si riportano nelle Tavole I, II, III, IV, V (1). Nella pratica è però sempre utile esaminarli direttamente su campioni di farine genuine, delle quali si deve quindi possederne una sicura raccolta, onde poter fare gli opportuni *confronti* fra di esse e le farine da esaminarsi.

Il procedimento per confronto è poi necessario quando si tratti di valutare, almeno approssimativamente, le proporzioni nelle quali diverse farine entrano a formare un miscuglio. A questo scopo, si compiono diverse preparazioni della farina in esame e si contano in numerosi campi, osservati a piccolo ingrandimento, i granuli d'amido provenienti da una delle farine che compongono il miscuglio. Indi si preparano dei miscugli in varie e note proporzioni delle stesse farine ,riconosciute presenti nel miscuglio, e si ripetono, nelle stesse condizioni, le osservazioni microscopiche, contando egualmente i granuli di amido provenienti dalla farina considerata precedentemente. Si può in questo modo, giungere a stabilire a quale dei miscugli preparati appositamente si avvicini maggiormente, per la proporzione di una data qualità di amido, il miscuglio in esame, e quindi la quantità della corrispondente farina che entra a formarlo.

Oltre all'esame dei granuli amidacei è necessario, in alcuni casi, come ad es. nei miscugli di farine di frumento, segale e più particolar-

(1) Le microfotografie sono state eseguite dal vero dal Dott. G. Bosco

mente nel caso di dover stabilire se una farina di segale contiene anche frumento, i cui rispettivi granuli di amido non presentano caratteri distintivi così differenziati da potere essere utilizzati per un sicuro riconoscimento, ricorrere anche all'osservazione ed allo studio di altri elementi che si possono riscontrare nelle farine, e precisamente dei frammenti dei tessuti corticali (crusca) e dei peli, che hanno diversa conformazione e struttura a seconda del cereale da cui provengono.

La raccolta di questi elementi si compie facilmente per le farine basse, e che ne contengono quindi una certa proporzione.

In questo caso si ricorre alla setacciatura; il residuo rimasto nel setaccio, si lava alquanto per liberarlo completamente dalla poca farina aderente e poi si osserva col microscopio. Per facilitare l'osservazione, è conveniente trattare questo residuo, ad incipiente ebollizione, con una soluzione diluita (1 : 10) di carbonato sodico, la quale disciogliendo il contenuto delle cellule dei tessuti, mette in maggiore evidenza la struttura delle pareti.

Se trattasi di farine fine, per avere una certa quantità di crusca, residui di peli, ecc., si ricorre ai seguenti trattamenti.

a) Si fanno bollire per 10 minuti, 5 grammi di farina in 100–150 cm^3. di acido cloridrico o solforico diluito al 10%, ed aggiunto di 10 gr. di glicerina. Si lascia riposare, si decanta il liquido, ed il residuo, trasportato con acqua in un bicchiere a calice, viene raccolto ed esaminato.

b) La separazione si può compiere meccanicamente per mezzo di un liquido di densità minore di quella dei granuli amidacei e maggiore di quella dei residui corticali. Questo liquido (1) è composto da una miscela di 75 parti di tetracloruro di carbonio e di 25 di toluolo. L'operazione si compie in un imbuto a rubinetto di forma cilindrica e di diametro non troppo grande, nel quale si introduce il liquido ed una certa quantità della farina, si agita energicamente e si lascia in riposo. Dopo pochi minuti la crusca viene a galla a costituire uno straterello di colore giallo-brunastro, mentre la farina si deposita in fondo al recipiente. Quando il liquido è divenuto limpido o appena opalescente, si apre il rubinetto e si elimina il deposito formatosi, poi si ripete il trattamento, si compie una nuova separazione del residuo caduto al fondo, e finalmente si fa cadere lo straterello galleggiante, insieme ai pochi centimetri cubi di liquido rimasti nell'imbuto a rubinetto sopra un filtro. Si lava poi con etere l'imbuto per staccare le particelle rimaste aderenti alle pareti e si completa il lavaggio della crusca e degli altri elementi corticali raccolti sul filtro.

(1) G. Testoni: *Le Staz. sper. agr. italiane*, Vol. XLVIII, 1915, pag. 144.

La ricerca e l'esame di questi elementi, e cioè dei peli e dei frammenti di crusca, si compiono, come si è detto, specialmente nel caso che si debba stabilire se una farina è un miscuglio di segale e frumento. Per l'esatta conoscenza di detti elementi, oltre il confronto con buone figure e le caratteristiche descritte nei testi, è sempre conveniente compierne uno studio, prelevandoli direttamente da chicchi di frumento e di segale. Per ciò che riguarda i peli, è molto facile con un buon rasoio asportarne una certa quantità dall'estremità dei chicchi, ove i peli si trovano riuniti in ciuffo visibile ad occhio nudo. Per lo studio dei tessuti corticali si consiglia di mettere in acqua, per circa un paio d'ore, dei chicchi di frumento e di segale, e di scaldare quindi sino ad incipiente ebollizione. Dopo raffreddamento, dai chicchi rigonfiati è facile prelevare con delle pinze a punte sottilissime, dei lembi di epidermide che si possono osservare senz'altro al microscopio.

I caratteri distintivi dei peli e dei tessuti corticali del frumento e della segale sono i seguenti:

Peli di frumento (V. fig. 1 Tav. I). – Le pareti del pelo hanno uno spessore rilevante, e cioè considerate anche poco al disopra della base, superano la larghezza del lume. Questo lume, che appare quindi come un canale esilissimo che percorre il pelo, si allarga bruscamente nella base talora con frastagliature irregolari.

Peli di segale (V. fig. 2 Tav. I). – Le pareti hanno uno spessore minore che non il lume, il quale corre regolarmente allargandosi dall'apice del pelo sino alla base, ove forma un rigonfiamento parallelo al contorno rotondo della base del pelo.

Tessuti corticali del frumento. - Si compongono di due strati di cellule, di cui quello sottostante è posto in senso trasversale a quello superiore.

La lunghezza delle cellule di questi due strati è all'incirca la stessa, e le loro pareti più lunghe si presentano spesse, con dei rigonfiamenti a forma di dischi o di perle molto caratteristici.

Le pareti più corte delle cellule dello strato trasversale sottostante sono più sottili che non le pareti più lunghe, ed inoltre sono saldate a costituire una parete unica che divide due cellule contigue.

Tessuti corticali della segale. – Le cellule che compongono i due strati dei tessuti corrispondenti a quelli studiati per il frumento sono di diversa grandezza, e precisamente quelle dello strato trasversale sottostante, sono notevolmente più corte che non quelle dello strato superiore, ed inoltre non si nota il maggiore spessore delle pareti più lunghe rispetto a quelle corte, come nel caso del frumento. Infine le pareti più corte delle cellule dello strato trasversale sottostante, non si fondono con le pareti corrispondenti delle cellule vicine, ma restano indipendenti lasciando fra i loro punti di contatto dei piccoli spazi.

c) Descrizione degli amidi più comuni. – Si possono distinguere a seconda delle provenienze, in amidi provenienti dalle cariossidi di cereali, amidi provenienti da semi di leguminose, amidi provenienti da tuberi, rizomi, midolli, frutti, ecc., di altri vegetali.

1. *Amidi di cereali.* – I più importanti sono i seguenti:

Amido di frumento (V. fig. 3 nella Tav. I). – Si presenta in granuli isolati, circolari, di grandezza variabile, e cioè in parte grossi, con diametro da 20 a 40 μ, ed in parte più piccoli, in media 6 μ, anch'essi per lo più di forma globulare, di rado poligonali. Esistono pochi granuli di grandezza intermedia fra i grossi e i piccoli. Non si nota in essi nè l'ilo, nè alcuna striatura.

Amido di segale (V. fig. 4 nella Tav. I). – Si presenta in granuli che rassomigliano molto a quelli del frumento, cioè isolati, circolari, ma che hanno in media dimensioni maggiori, potendo arrivare al diametro di 60 μ (sono abbondanti i granuli di 40 a 50 μ); inoltre sono frequenti dei granuli con ilo puntiforme o più spesso stellato a tre o cinque raggi.

Amido di orzo (V. fig. 5 nella Tav. I). – Si presenta in granuli che sono dello stesso tipo dei precedenti, ma più piccoli (diametro massimo 30 μ), con predominio di granuli piccolissimi; il loro contorno è meno regolare di quello dei granuli d'amido di frumento, ed hanno in alcuni, specie nei grossi, una specie di depressione, per cui ricordano alquanto la forma di un rene o di un fagiuolo.

Amido di grano turco (V. fig. 6 nella Tav. I). – È formato da granuli che presentano due forme diverse, secondochè appartengono alla porzione corticale del seme od a quella più interna. I granuli della porzione corticale che rappresentano la forma caratteristica, sono quasi tutti isolati, nettamente poliedrici, isodiametrici, sensibilmente della stessa grandezza da 15 a 22 μ; e presentano un ilo centrale, spesso stellato; manca ogni stratificazione. I granuli della parte più interna del seme, sono anche essi isolati, con contorno tondeggiante; hanno, come i primi, un ilo e sono privi di stratificazione. La differenziazione di questo amido da quello di frumento è molto facile anche nei miscugli (V. fig. 7 nella Tav. II).

Amido di grano saraceno (V. fig. 8 nella Tav. II). – È formato da granuli poliedrici, che misurano da 6 a 15 μ (in media 10 μ), e che presentano un ilo il quale appare come una piccola macchia nel centro dei granuli. Questi granuli sono talora riuniti in caratteristici e grandi ammassi, i quali sono anch'essi poligonali, mai rotondeggianti come quelli del riso o dell' avena dai quali è quindi facile distinguerli.

Amido di durra (V. fig. 9 nella Tav. II). – È costituito da granuli molto simili a quelli del grano turco, ma meno uniformi e regolari;

generalmente abbondano quelli di grandezza media, di 13 a 18 μ, ma sempre frammisti a granuli molto più grossi, di 33 a 41 μ; inoltre molti granuli, invece di un ilo stellato o lineare, presentano una struttura raggiata dal centro alla periferia, caratteristica.

Amido di riso (V. fig. 10 nella Tav. II). – È molto caratteristico; esso presenta dei granuli semplici e composti. I granuli semplici hanno forma poliedrica, con 3 sino a 6 angoli, più spesso 5, sono isodiametrici ed appaiono con aspetto cristallino; le dimensioni medie sono di 4–6 μ. I granuli composti, che sono costituiti dalla riunione dei granuli semplici, hanno forma rotondeggiante ed appaiono globulari, a superficie reticolata. Questi granuli composti facilmente si disgregano nei granuli semplici, specialmente durante le operazioni meccaniche dirette alla separazione dell'amido, come nel caso delle ciprie.

Amido di avena (V. fig. 11 nella Tav. II). – È formato da granuli semplici e composti. I primi sono piccoli, poliedrici, di forma più irregolare che non quelli del riso, dei quali sono anche alquanto più grossi avendo in media un diametro di 7–9 μ. Sono molto caratteristici, rispetto l'amido di riso, perchè in questo non sono mai presenti alcuni granuli lunghi da 12 a 18 μ e che presentano una spiccata forma di fuso. I granuli composti hanno un contorno ovale abbastanza regolare e possono raggiungere un diametro di 60 μ.

2. *Amidi di leguminose.* – Gli amidi delle diverse leguminose, fagiuoli, fave, ceci, lenticchie, piselli, veccie, si presentano con un aspetto abbastanza simile fra di loro e caratteristico per cui è facile distinguerli dagli amidi di altra provenienza. Tutti questi amidi sono a granuli isolati, di grandezza sempre notevole, prevalentemente di forma ovale e con ilo ben definito, lineare, più o meno sfrangiato, e striatura per lo più molto evidente.

Amido di fagiuoli (V. fig. 12 nella Tav. II). – I granuli di questo amido presentano la figura tipica degli amidi di leguminose. Sono a forma ellittica o di fagiuolo o di rene e tutti muniti di un ilo lineare bizzarramente sfrangiato; la striatura sottilissima è sempre molto evidente. La lunghezza media dei granuli è di circa 60 μ.

Amido di fave (V. fig. 13 nella Tav. III). – Granuli simili a quelli del fagiuolo, con un contorno meno regolare. L'ilo non è molto frequente ed appare anch'esso lineare sfrangiato. La striatura molto sottile è per lo più evidente. Alcuni granuli possono raggiungere la lunghezza di 75 μ, ma la lunghezza media è di 40 μ.

Amido di ceci (V. fig. 14 nella Tav. III). – I granuli di questo amido hanno forma rotonda ovale, e sono fra i più piccoli fra gli amidi delle leguminose arrivando al massimo ad una lunghezza di circa 28-30 μ. L'ilo non è molto frequente mentre la striatura è abbastanza evidente.

Amido di piselli (V. fig. 15 nella Tav. III). – I granuli di questo amido hanno un contorno più rotondeggiante che non quelli delle altre leguminose, e talora presentano una forma di cono. L'ilo, che si presenta come una cavità, e la striatura sono visibili solo in alcuni granuli. Le dimensioni medie sono di circa 45 μ.

Amido di lenticchie (V. fig. 16 nella Tav. III). – I granuli ricordano nel contorno quelli dell'amido di piselli, l'ilo è però molto più frequente e si presenta come una cavità irregolare, ed anche la striatura è quasi sempre evidente. La grandezza media dei granuli è di 38–40 μ.

Amido di vecce (V. fig. 17 nella Tav. III). – È formato da granuli a forma rotondeggiante ovale, talora a contorno gibboso, provvisti di un ilo irregolare, sfrangiato e di striatura talora poco evidente. I granuli di grandezza media hanno un diametro di 30 μ, ma i più piccoli possono arrivare a 7–10 μ.

3. *Amidi di tuberi, radici, frutti,* ecc. - Oltre gli amidi dei cereali e delle leguminose interessa conoscere i caratteri microscopici di altri amidi che prendono più particolarmente il nome di fecole e che si ritraggono da tuberi e da radici. Di queste fecole le più importanti sono:

Fecola di patate (V. fig. 18 nella Tav. III). – Granuli isolati, di grandezza variabile che può giungere sino ad un diametro di 100 μ, ma che è in media di 45–65 μ. I granuli piccoli hanno per lo più forma ovale, i più grandi sono anch'essi ovoidali, ma più irregolari, talora a foggia di rombo, di cuneo, di conchiglia. Tutti i granuli presentano una evidente stratificazione, ed un ilo eccentrico puntiforme. Accanto ai granuli semplici, si riscontrano talora dei granuli speciali, detti semicomposti, i quali presentano una doppia stratificazione, orientata intorno a due o tre centri.

Fecola di batata (V. fig. 19 nella Tav. IV). – È formata da granuli di forma irregolare e di varia grandezza. Le forme tipiche sono rotondeggianti a quattro angoli, talora a foggia di uovo o di paiuolo; alcuni granuli sono striati e presentano un ilo eccentrico ben marcato. La grandezza media è di 30 μ, ma i granuli più grossi possono raggiungere i 65 μ di diametro.

Fecola di maranta (V. fig. 20 nella Tav. IV). – Si presenta con granuli rotondeggianti, ovali, a forma di pera, più di rado trapezoidali. Le loro dimensioni medie sono di 30–40 μ; i granuli più grossi possono raggiungere i 50 μ, i più piccoli scendono a 12 μ; siccome però predominano i granuli di grandezza media, l'amido presenta nel campo microscopico un aspetto uniforme. I granuli sono tutti finemente stratificati ed il centro della stratificazione che può trovarsi nel centro del granulo o più spesso alquanto spostato verso un'estremità, è rappresen-

tato da un ilo di forma molto caratteristica, costituito cioè da due corti raggi che si incontrano sotto un angolo molto ampio, a foggia di un accento circonflesso, o meglio delle ali aperte di un uccello. Alcuni rari granuli invece di questo ilo mostrano una piccola cavità.

Fecola di sago (V. fig. 21 nella Tav. IV). – Si distinguono dei granuli semplici e dei granuli composti. I granuli semplici sono molto grossi, da 50 a 65 μ, ovali ed ellittici stratificati, ed hanno un ilo che si presenta talora come un punto od una linea, talora come una cavità raggiata. Bisogna però ricordare che queste fecole, prima di essere importate in Europa, vengono più o meno manipolate (cotte), il che è causa di modificazioni più o meno marcate nell'aspetto dei granuli, e specialmente dell'ilo che tende, come si è detto, a trasformarsi in una cavità da cui partono delle fessure radiali. I granuli composti sono formati da un granulo grosso al quale sono uniti due o più piccoli granuli del diametro medio di 15 μ. Questi granuli composti hanno quindi un aspetto gibboso, e se i granuli piccoli si sono staccati, la superficie del distacco appare piatta. Queste parti piatte del contorno del granulo sono carattere distintivo molto utile per identificare questa specie di fecola.

Fecola di manioca (V. fig. 22 nella Tav. IV). – Granuli a forma globosa che spesso ricorda quella di un timballo o di un paiuolo presentando cioè una parte arrotondata ed una appiattita. Le dimensioni dei grossi granuli possono salire a 36 μ, la media è di 18–22, mentre piccoli scendono a 5 μ di diametro. La maggioranza dei granuli possiede un ilo ben visibile e rappresentato da una piccola cavità. Spesso si possono osservare inoltre dei granuli composti che risultano dall'unione di 2 o più di rado 3 granuli di grandezza diversa.

Fecola di curcuma (Curcuma angustifolia). - (V. fig. 23 nella Tav. IV). Granuli isolati, caratteristici con una estremità arrotondata e l'altra a punta che ricorda una lanciadi ferro . Alcuni granuli, visti di fianco presentano l'aspetto di un fuso molto allungato. Hanno tutti un ilo eccentrico ed una fine striatura. Le dimensioni medie dei granuli sono di 40–60 μ di lunghezza per 30–35 μ di larghezza.

Amido di castagne (V. fig. 24 nella Tav. IV). – I granuli sono per lo più isolati, a contorno rotondeggiante con un diametro di 15–20 μ. Le forme tipiche sono rappresentate da granuli a forma di pera o di fiasco, con un contorno leggermente ondulato. Generalmente mancano di ilo e di stratificazione.

5. Determinazione dell'acqua. – 10 gr. di farina, pesati in una capsula di platino, si tengono per 5–6 ore in stufa ad aria, alla temperatura di 105°–110°; indi si lascia raffreddare entro un essiccatore, e si ripesa rapidamente. La differenza fra la prima e la seconda pesata, moltiplicata per 10, dà la quantità di acqua contenuta in 100 di farina.

La determinazione dell'acqua ha speciale importanza per giudicare sulla più o meno attitudine alla conservabilità di una farina, ed è poi necessaria quando si voglia riferire i dati analitici trovati alla farina secca per renderli confrontabili con altre farine. L'acqua varia alquanto con lo stato igrometrico dell'aria; d'inverno e con stagione umida, le farine possono contenere 1-2% di più d'acqua che in estate.

6. Determinazione delle ceneri. – 10 grammi di farina (può servire la stessa porzione sulla quale si è determinata l'acqua, purchè sia contenuta in una capsula abbastanza grande da non essere riempita oltre i $^2/_3$ dell'altezza), si riscaldano gradatamente, a fuoco diretto, sino ad ottenere una massa carboniosa; indi si pone la capsula in una muffola riscaldata al rosso-scuro per bruciare completamente il carbone. Si lascia raffreddare entro essiccatore e si pesa. Il peso di ceneri ottenuto, moltiplicato per 10, dà le ceneri per cento di farina.

Bisogna evitare un riscaldamento troppo forte nella muffola, altrimenti le ceneri fondono ed il carbone non brucia completamente.

Le ceneri ottenute dai bassi prodotti (farinette, cruschelli, crusche) sono generalmente di colore scuro; in tal caso è consigliabile riprendere nella capsula le ceneri stesse con poca acqua distillata, seccare il tutto prima su bagno-maria, poi a fiamma diretta, e porre di nuovo la capsula nella muffola.

Sulle ceneri si fa il trattamento con acido cloridrico per verificare se sono quasi del tutto solubili, o se eventualmente contengono sabbia.

La determinazione delle ceneri è la più importante per giudicare la finezza di una farina, poichè la proporzione in cui esse entrano a far parte della composizione delle farine aumenta successivamente man mano che dalle farine superiori si passa a quelle inferiori e ai bassi prodotti.

7. Determinazione del glutine. – Il glutine si può avere sia allo stato umido, sia allo stato secco.

a) Allo stato umido. – Gr. 25 di farina si impastano con 12-12.5 cm.^{3} di acqua comune in un mortaio di porcellana, facendone un pastone omogeneo che si lascia in riposo per mezz'ora. Poi si manipola cautamente il pastone tra le mani sotto un tenue filo di acqua che abbia la temperatura di 15–20° C., facendo passare l'acqua di lavaggio attraverso un fine setaccio. Il glutine si va man mano agglomerando in una massa molle e elastica, mentre l'amido è trascinato dall'acqua; allorchè questa comincia a scorrere abbastanza limpida si aumenta il getto di acqua, e quando questa scorre del tutto limpida l'operazione, che richiede circa ¼ d'ora, è terminata. Il glutine così ottenuto, al quale si aggiungono i frammenti di glutine, che possono essere caduti sul setaccio, si priva dell'eccesso di acqua, stringendolo successivamente nell'una e nell'altra mano, che a volta a volta si asciugano sopra un

panno; quando non cede più umidità alla mano lo si pesa su un vetro da orologio. Il peso così ottenuto moltiplicato per 4 dà il glutine umido per cento di farina.

Il glutine viene esaminato nei suoi caratteri esterni (colore, odore, elasticità e tenacità), i quali sono sufficienti per apprezzarne la qualità, onde dedurne l'attitudine della farina alla panificazione.

Per l'apprezzamento della qualità del glutine sono stati proposti degli apparecchi speciali basati sul potere rigonfiante del glutine per effetto del calore, però i risultati di questi saggi non danno migliori indizi di quelli già avuti dall'esame qualitativo dei caratteri esterni.

b) Allo stato secco. – Il glutine secco si può calcolare approssimativamente dalla percentuale di glutine umido trovata precedentemente divisa per 3, oppure si determina più esattamente, per via diretta, nel seguente modo:

Si prepara il glutine come è descritto ad *a)*, quindi lo si pone su lamina di nichelio, e si scalda a 105° in stufa ad aria fino a peso costante, ciò che si raggiunge in circa 20 ore. Per procedere più rapidamente si scalda il glutine spezzettato colle dita su lamina di nichelio a 120° C. in stufa ad aria per ore $2\frac{1}{2}$–$3\frac{1}{2}$. Il peso ottenuto si riporta poi a 100 p. di farina (1).

Le determinazioni del glutine eseguite con cura, secondo le indicazioni date, e dopo aver fatto un po' di pratica, danno dei risultati abbastanza concordanti fra di loro. Riguardo poi alla sua estrazione occorre avvertire che essa è molto agevole nelle farine fine di frumento e in quelle comuni da pane, però è più difficile in quelle inferiori, e in questo caso è opportuno manipolare il pastone sotto l'acqua tenendolo in un sacchetto di tela sottile priva di apparecchi. Le farine di altri cereali trattate nel modo sopraindicato non forniscono glutine.

8. Determinazione dell'acidità. – Si mettono gr. 5 di farina in un cilindro a tappo smerigliato, vi si aggiungono 25 cm.³ di alcool a 90°, neutralizzato esattamente con soda ventesimo normale, si chiude il cilindro e si agita di tanto in tanto durante la giornata; si lascia in riposo una notte, e il mattino seguente si prelevano, ponendoli in una bevutina, 10 cm.³ del liquido limpido separatosi. Su questo si procede alla titolazione dell'acidità con soda N/20 usando per indicatore la fenolftaleina o la tintura di curcuma (2).

---

(1) Neumann e Salecker, *Zeitschr. f. ang. Chem.* [illegible], 1, pag. 115.

(2) La tintura di curcuma si prepara facendo macerare per alcuni giorni 1 p. di radice di curcuma polverizzata con 10 p. di alcool a 80°, e filtrando la soluzione alcoolica. Meglio ancora occorrendo il procedimento indicato al Cap. Carni.

L'acidità si esprime in acido solforico o in acido lattico, sapendo che 1 cm.^{3} di soda N/20 corrisponde rispettivamente a gr. 0.00245 di acido solforico, e gr. 0.0045 di acido lattico. Essa può inoltre esprimersi con il numero di cm.^{3} di soda normale occorrenti per la titolazione di 100 gr. di farina; tale numero chiamasi *Grado di acidità*.

La percentuale di acidità, oltre essere un indice del grado di invecchiamento delle farine, fornisce, insieme a quella delle ceneri, e all'esame dei caratteri esterni, del colore e del glutine, il mezzo migliore per il loro giudizio.

L'acidità delle farine, oltre che con il metodo suesposto, si determina anche con altri metodi usando per solvente tanto l'alcool, quanto l'acqua; i metodi all'alcool sono da preferirsi agli altri. I risultati sono soltanto confrontabili quando siano ottenuti con gli stessi metodi; in ogni caso nel dare i dati relativi all'acidità è necessario indicare sempre il metodo seguito, e come essa è espressa.

9. Ricerca delle alterazioni. – Le farine di frumento mal conservate, e specialmente quelle tenute in ambienti umidi, si alterano prendendo odore sgradevole e sapore piccante.

Alcune alterazioni provengono da muffe varie o da malattie del grano come il carbone (Ustilago carbo), la ruggine (Uredo rubiga), la puccinaia (Uredo linearis), la volpe o carie (Tilletia caries), ecc. La presenza, sia delle muffe, sia delle spore che producono queste alterazioni, si svela in parte ai caratteri organolettici; esse si scoprono poi con sicurezza all'esame microscopico.

Altre alterazioni sono dovute alla presenza di acari e di larve di insetti, tra cui specialmente quelle del tenebrione mugnaio (Tenebrio molitor) e della tignuola (Ephestia Kühniella). Le larve degli insetti si svelano ad occhio nudo. Gli acari possono facilmente riconoscersi ponendo un cucchiaio di farina sopra un foglio di carta e comprimendolo con una lastra di vetro trasparente: se sono presenti acari questi non tardano a muoversi, rendendo la superficie della farina in contatto col vetro rigata da numerosi solchi irregolarmente disposti.

Le farine di granoturco si alterano ancora più facilmente e quindi non possono essere conservate a lungo. Queste alterazioni, che possono essere anche causa di malattie, acquistando le farine di grano turco guaste proprietà tossiche, sono dovute a cause diverse, ma specialmente ad eccesso di umidità. Esse si svelano principalmente ai caratteri organolettici e all'esame microscopico; si possono inoltre riconoscere con speciali reazioni, quali ad es. la reazione fenolica, la reazione all'acqua ossigenata, la prova delle cumarine, ma occorre avvertire che, soltanto con una lunga pratica, si riesce ad esprimere con questi mezzi un giudizio sicuro sullo stato di conservazione del granoturco e dei suoi derivati (1).

10. Ricerca dei prodotti di semi estranei e nocivi. – I semi estranei, le di cui farine o frammentini possono trovarsi nella farina di

(1) B. Gosio: *Alterazioni del granoturco e loro profilassi*, Roma, 1909.

frumento ed altre farine alimentari, sono dovuti principalmente a poca accurata pulitura del grano. Questi semi costituiscono le mondiglie del frumento, e principalmente si riscontrano varie sorta di veccie (Vicia sativa, villosa, sylvatica, ecc.), il gittaione (Agrostemma Githago), il vilucchio comune (Convolvulus arvensis), il vilucchio saettino (Polygonum convolvulus), il caglio tricorne (Galium tricorne), il loglio o zizzania (Lolium temulentum), il loglio perenne (Lolium perenne), il fior galletto (Lathyrus aphaga), la spadacciuola (Gladiolus segetum), la vaccaria (Saponaria vaccaria), i rapaccini (Sinapis arvensis), i vecciuoli (Ervum ervilia), ecc.

Più raramente si rinvengono la segala cornuta (Claviceps purpurea), il polmone di bue (Bupleurum protractum), l'aglio selvatico (Ornithogalum umbellatum), il melampiro (Melampirum arvense).

Di questi semi specialmente velenosi sono il gittaione, il loglio, il fior galletto, la segala cornuta e il melampiro.

Le impurezze succitate si possono scoprire nelle farine per mezzo dell'esame microscopico fatto di confronto con preparati dei semi estranei, e si possono mettere in evidenza anche coi seguenti saggi:

a) Sopra di un comune piatto bianco e a superficie levigata si distende una piccola quantità di farina (5–10 gr.) in strato sottile, in modo da renderlo quanto è più possibile uniforme. Quindi lo si asperge colla miscela di Vogl (alcool a 70° p. 100, acido cloridrico p. 5), avendo cura di bagnare lo strato di farina in maniera uniforme. Ciò fatto, si scalda il piatto al disopra di una fiamma, sino alla prima comparsa di vapori, e si aspetta alquanto per vedere se compaiono qua e là delle piccole aree di colorazione, ovvero se si mettono in evidenza dei punticini nerastri.

La comparsa di questi punticini nerastri è indizio della presenza di gittaione, veccia, segala cornuta; le chiazze colorate generalmente in rosso o violetto o azzurro fanno dubitare della presenza del loglio, del latiro, del melampiro, ecc., e di altri semi il cui perisperma per la presenza di speciali pigmenti si colora diversamente col liquido di Vogl.

Tutti questi diversi elementi si raccolgono sulla punta di un ago per farne l'esame microscopico, prima con un ingrandimento debole, poscia, se occorre, con un ingrandimento maggiore (1).

b) Si trattano a caldo 20 gr. di farina sgrassata con 80 gr. di cloroformio e 20 gr. di alcool assoluto; si filtra, possibilmente a caldo, coll'aiuto della pompa e si evapora il liquido filtrato su bagno-maria.

---

(1) Saggio di Vogl modificato da Di-Vestea. Vedi: l'Esame microscopico delle Farine di C. Terni in: *L'Uffiziale Sanitario*, m. 7, 8, 9, 1894.

Il residuo si riprende con poca acqua calda, si filtra e si evapora di nuovo il filtrato. Se si ha un residuo notevole la farina è sospetta di contenere *gittaione*, la cui presenza è confermata dalla colorazione, dapprima gialla, poi rosso-bruna, che assume il residuo stesso trattato con poche gocce di acido solforico concentrato (1).

c) Gr. 5–6 di farina si impastano con acido cloridrico al 10%; la pasta così ottenuta si distende su lastra di vetro, si scalda fino ad evaporazione dell'acido, e si osserva se alla superficie vi sono punti colorati. Se è presente *melampiro* compariranno dei punti o macchie verdastre, se è presente *loglio* o *latiro* (L. aphaca), si avrà colorazione rossa. Se si è soltanto in presenza di *loglio* la colorazione si manifesta prontamente anche a freddo ed è rossa volgente al ranciato; nel caso trattisi di *latiro* la colorazione si manifesta meglio a caldo ed è rosso-vinosa.

Per accertare poi se trattisi di loglio o di latiro si ricorre all'esame dei frammenti colorati in rosso (2).

d) Si trattano 10–15 gr. di farina con 20–30 cm.^{3} di etere e 10 gocce di acido solforico diluito (1 : 5), si sbattono di tanto in tanto per 5–6 ore; poi si filtra, si lava con altri 20–30 cm.^{3} di etere, ed al liquido etereo si aggiungono 10–15 gocce di soluzione di bicarbonato sodico saturo a freddo. L'apparire di una colorazione violetta indica presenza di *segala cornuta* (Reazione di Hoffmann e Hilger).

e) Si tratta la farina con acqua alcalina; appariranno dei punti colorati in violetto se essa contiene *segala cornuta*.

f) Si scalda la farina con potassa al 10%; se è presente *quantità apprezzabile di segala cornuta* svolgesi odore sgradevole di trimetilamina.

Questa ultima reazione è anche data da farine avariate in decomposizione.

11. Ricerca delle polveri di legno. – Alle farine inferiori, ma specialmente ai bassi semolini per foraggio, alle crusche e simili, si aggiunge talvolta come sofisticante: segatura di legno, polvere di corozo, pellicole di arachide, ecc.

Per svelare la *segatura di legno* si inumidisce la farina sospetta, stratificata e compressa su una capsula di porcellana a fondo piano, con soluzione alcoolica al 0.1 % di fluoroglucina, si acidifica con acido solforico al 50%, si riscalda leggermente e si osserva se si formano dei punti colorati in rosso-carmino. Le particelle legnose se sono presenti

(1) Meidcus e Kober: *Zeitschr. Nahr. u. Genussmittel*, V, 1902, pag. 107.
(2) G. D'Ippolito: *Staz. sper. agrar. italiane*, 1910, pag. 585.

si colorano immediatamente, mentre i residui corticali del frumento si colorano soltanto dopo un certo tempo.

Il *corozo* (V. fig. 30 Tav. V), si svela con l'osservazione microscopica che si fa nel modo seguente: Si tratta la farina con soluzione di soda al 3%, si lascia il tutto in riposo durante ½ ora, si decanta il liquido, si lava con acqua il residuo e lo si esamina al microscopio. Il corozo è facilmente riconoscibile alla sua struttura caratteristica, poichè le cellule dell'albume di questo seme presentano un enorme ispessimento delle pareti, per cui è assai ridotto il lume della cellula stessa. Questi ispessimenti sono tratto tratto interrotti da canalicoli che si rispondono da una cellula all'altra (1).

Un altro saggio per la ricerca del corozo si esegue nel seguente modo (2): Si agitano gr. 5 di farina in un imbuto separatore con cloroformio, e si lascia il tutto in riposo per sei ore. Dopo questo tempo, se nella farina è presente corozo questo si deposita sul fondo dell'imbuto, lo si raccoglie e si esamina al microscopio per confermarne la presenza, separandosi con il trattamento sopra indicato anche le sostanze minerali estranee eventualmente presenti.

12. Ricerca delle sostanze minerali estranee. – Possono trovarsi nelle farine terriccio, gesso, carbonato di calcio, allume, sali di rame, piombo, zinco ecc.

Alcune di queste sostanze sono dovute a imperfetta pulitura dei cereali macinati (sabbia, terriccio ecc.), altre possono essere state aggiunte per pratiche di lavorazione (es. allume). altre possono provenire dagli apparecchi di macinazione (es. piombo).

La presenza delle sostanze minerali si svela coi seguenti saggi:

a) Sabbia, terriccio, gesso, carbonato di calcio, ecc. – 5 gr. di farina si sbattono, in un tubo da saggio, con 25 cm.^{3} di cloroformio, indi si aggiunge qualche goccia di acqua e si lascia in riposo. La farina sale a galla, le sostanze minerali estranee si depositano al fondo del liquido, e si caratterizzano mediante l'analisi sistematica raccogliendole a parte coll'aiuto di un piccolo imbuto separatore. Anche le farine contenenti corozo (V. al n. 11), trattate allo stesso modo danno luogo alla formazione di un sedimento.

b) Piombo, rame, ecc. – Si ricercano coi soliti metodi analitici sulle ceneri della farina preparate bruciandone circa 200 gr.

c) Allume. – Si inceneriscono gr. 20 di farina come è indicato al n. 6. Le ceneri si trattano con acqua all'ebollizione e si filtra; una piccola parte della soluzione acquosa si acidifica con acido cloridrico

(1) E. Bertarelli: *Accademia reale di medicina in Torino*, Seduta 23 novembre 1906.
(2) J. Gerum: *Zeitschr. Nahr. u. Genussmittel*, V, 1914, pag. 392.

e si tratta poi con cloruro di bario. Se la farina conteneva allume si avrà un precipitato bianco. Per accertare poi che si tratti veramente di allume si aggiunge al rimanente della soluzione acquosa cloruro ammonico e ammoniaca e si fa bollire per qualche tempo: un precipitato bianco fioccoso è indizio della presenza di alluminio. Per confermarlo si raccoglie il precipitato su piccolo filtro, si discioglie in acido cloridrico, si tratta la soluzione con potassa in leggero eccesso, si filtra e al filtrato si aggiunge cloruro ammonico: un precipitato bianco fioccoso fa concludere sulla presenza di allume.

Tra le sostanze minerali naturalmente contenute nelle farine l'allumina non vi entra affatto o vi è contenuta soltanto in piccolissima proporzione. La quantità di allume che si suole talvolta aggiungere alle farine è del 0,3% corrispondente a 0,03% di ossido di alluminio.

d) Sali di zinco. – In un adatto pallone a fondo rotondo si trattano 25 gr. di farina con 30 cm.^{3} di acido solforico concentrato e 5–10 gr. di solfato di potassio, e si agita finchè la massa sia carbonizzata, ciò che avviene, senza che si debba riscaldare, in circa 10 minuti. Si scalda poi il pallone con piccola fiamma aggiungendo alla volta, a tre intervalli di circa 10 minuti, 10 cm.^{3} di acido solforico concentrato e, dopo mezz'ora, altri 65 cm.^{3} dello stesso acido; si aumenta la fiamma e si scalda fortemente sotto una cappa per concentrare il tutto, finchè il liquido sia diventato limpido. Il residuo acido, se non ha raggiunto almeno il volume di 20 cm.^{3}, si concentra ancora in capsula di platino e si diluisce poi con acqua fino a portarlo al volume di circa 250 cm.^{3}; si ossida il solfato ferroso eventualmente presente con acido nitrico a caldo, e, dopo raffreddamento, si aggiunge un eccesso di ammoniaca; si filtra, si acidifica il filtrato con acido acetico e si tratta con idrogeno solforato. Se si ha formazione di un precipitato bianco (solfuro di zinco) si diluisce il liquido con acqua, si lascia depositare il precipitato 24 ore, si raccoglie poi su filtro, si lava con soluzione di acido solfidrico e con acqua contenente nitrato di ammonio, e si calcina su piccola fiamma, pesandolo poi come ossido di zinco.

Anche per la ricerca di altri metalli, oltre lo zinco, è conveniente operare la distruzione della sostanza organica nel modo suesposto, e quindi dosarli nella soluzione acida diluita cogli ordinari processi analitici.

13. Ricerca dell'imbianchimento. – È stato tentato l'imbianchimento artificiale delle farine, per conferire loro migliore aspetto e aumentarne il pregio. Qualora si abbia il sospetto che una farina sia stata sottoposta all'imbianchimento, se questo fu ottenuto, come ordinariamente si pratica, per azione dell'aria mista a ossidi di azoto (biossido d'azoto, ecc.) si svela nel modo seguente:

Reattivo. – Gr. 0.5 di acido solfanilico e gr. 0.1 di α-naftilamina si sciolgono separatamente a caldo in 150 cm.³ di acido acetico (30%) e quindi si mescolano. I recipienti nei quali si preparano le soluzioni devono precedentemente lavarsi con acido acetico; a volte mescolando le due soluzioni si ha una debole colorazione rosea che si toglie aggiungendo polvere di zinco; anche dopo lungo stare può prodursi tale colorazione, ma ciò si evita colla presenza di polvere di zinco.

Modo di operare. – Per il saggio si pongono 3–5 gocce del reattivo suddetto sulla farina distesa e compressa in superficie piana, come si opera per il saggio del colore (V. al n. 2) e si osserva se si produce colorazione. Nelle farine imbianchite si produce una colorazione rosa fino a rossa dopo pochi secondi; in ogni caso non più tardi di un minuto. Le farine genuine anche dopo questo tempo non si colorano (1).

14. Saggi pratici in rapporto alla panificazione. – I più generalmente praticati sono i seguenti:

a) Acqua di impasto. – Con questo saggio si determina il potere assorbente per 100 parti di farina rispetto all'acqua, e quindi la sua attitudine a formare una pasta. Si eseguisce in laboratorio col metodo seguente:

Una certa quantità di farina, circa gr. 100, si pone in una capsula di porcellana, e sulla superficie farinosa si fa una piccola conca con l'aiuto di una superficie convessa. Vi si versano 25 cm³. di acqua e mediante una bacchettina di vetro si mescola la farina a contatto dell'acqua fino ad avere una pasta aderente alla bacchetta stessa. Si porta la pasta sul palmo della mano cosparsa di farina e si aggiunge altra farina sempre mescolando il tutto, fino ad avere una pasta che non aderisca più alle dita. Si pesa la pasta così ottenuta e si calcola l'acqua di impasto A con la formula $A = \frac{2500}{P - 25}$ in cui P è il peso della pasta ottenuta. L'esperienza deve farsi almeno tre volte e prendere la media come risultato.

Con questo saggio non si hanno che valori relativi, mentre per una determinazione più rispondente alla pratica, occorre fare la prova partendo da una quantità maggiore di acqua, circa litri 10, impastandola con la necessaria quantità di farina.

b) Prova di panificazione. – La prova di panificazione delle farine si eseguisce nel miglior modo operando su 10–15 kg. di farina, facendo preparare il pane da persona esperta nelle condizioni dell'industria.

---

(1) Buchwald e Neumann: *Zeitschr. f. das ges. Getreidewesen*, 1909, p. 135.

Per prove di laboratorio può farsi uso di un piccolo forno a doppia parete metallica, contenente olio minerale pesante, rivestita da cartone di amianto, e riscaldato poi con lampada a gas, nel quale si cuociono dei pani del peso di circa gr. 150–200 preparati impastando kg. 1 di farina con la quantità voluta di acqua (circa cm.^{3} 500), aggiungendovi cloruro di sodio in ragione del 1%, gr. 20 di lievito di birra spappolato bene in acqua, e lasciandoli poi lievitare per 2 ore in stufa a 30°-33° C.

I pani preparati nell'uno o nell'altro modo vengono esaminati sia nel loro aspetto esteriore, sia in sezione per osservarne la porosità rispettiva, lo spessore della crosta, se questa è più o meno aderente alla mollica, ecc., sia nei loro caratteri organolettici. Siccome poi normalmente una farina è tanto migliore nei riguardi della panificazione, quanto maggiore è il volume del pane che con 100 parti di farina se ne prepara, così può essere utile la determinazione del volume stesso.

Il *volume* si determina per spostamento di corpi solidi, come ad es. pallini di vetro, di piombo, piccoli semi (colza, miglio, ecc.), operando nel seguente modo: Si riempie con una di queste sostanze, preferibilmente con semi, un grosso imbuto fissato a un sostegno, munito di apparecchio di chiusura, e si fanno poi cadere in un cilindro di vetro a spesse pareti e largo collo in modo che ne sia quasi ricolmo. Si rasa la superficie mediante una riga piatta di legno, e si misura il volume che i semi occupano versandoli coll'imbuto in un clindro di vetro graduato. Conosciuto questo volume si versa dapprima una parte dei semi nel cilindro a largo collo in modo da riempire bene il fondo, vi si colloca sopra nel mezzo il pane di cui si cerca il volume e si continua a versarvi i semi finchè questi debordino dal recipiente. Si rende liscia la superficie colla riga, e si versano poi i semi nel cilindro graduato. La differenza tra il volume dei semi occupato prima e quello occupato dopo che in esso fu posto il pane, dà direttamente il volume del pane in cm.^{3}. che si riporta a 100 p. di farina.

Es: Siasi preparato un pane con gr. 150 di farina, il cui volume è stato trovato di 600 cm.^{3}; il volume V del pane riferito a 100 p. di farina sarà:

$$V = \frac{600 \times 100}{150} = \text{cm}^3.\ 400$$

La prova di panificazione eseguita in piccolo in laboratorio ha un valore soltanto relativo. Il criterio più sicuro per giudicare la farina nei rapporti della panificazione è quello di fare la prova in grande con 10-15 kg. di farina nelle condizioni dell'industria.

15. Determinazione della cellulosa. – Col nome di cellulosa, e più propriamente con quello di cellulosa greggia, si intende la parte che rimane indisciolta quando i cereali o i prodotti della loro maci-

nazione, foraggi, ecc., vengono trattati con acidi e alcali di determinata concentrazione. Per la sua determinazione sono stati proposti vari metodi, dei quali si danno soltanto i due seguenti che sono generalmente in uso.

1. Metodo di Millon. – La determinazione della cellulosa con questo metodo comprende tre operazioni: *a*) l'eliminazione delle sostanze grasse; *b*) il trattamento con acido cloridrico (D = 1.025); *c*) il trattamento con potassa diluita (circa 1%).

a) *Eliminazione delle sostanze grasse.* – Per sgrassare la sostanza si può far uso di uno dei comuni apparecchi Soxhlet, ma per procedere più rapidamente se ne pone una quantità pesata (20 gr. per le farine comuni; 10 gr. per quelle inferiori; gr. 2.5–5 per le crusche) sopra un imbuto a corto collo il cui fondo è stato ricoperto da una certa quantità di un sale solubile (cloruro di sodio secco), e si lava dapprima con poco alcool, quindi con etere anidro, finchè questo scorre incoloro e non lascia residuo se evaporato; dopo ciò si mette l'imbuto in stufa ad acqua per breve tempo per scacciare l'etere assorbito, e si procede come segue:

b) *Trattamento con acido cloridrico* (D = 1.025). – Si pone l'imbuto contenente la sostanza e il sale sopra un pallone della capacità di circa 600 cm.^{3}; coll'aiuto di una bacchettina di vetro si fora la massa e si fa cadere il tutto nel pallone, lavando poi l'imbuto e il collo del pallone coll'acido cloridrico della densità suddetta impiegandone in tutto 400 cm.^{3}. Si fa bollire con precauzione con refrigerante a ricadere per mezz'ora, avendo cura di agitare il liquido nella prima fase del riscaldamento, onde evitare che dei grumi si raccolgano al fondo e vengano carbonizzati. Si filtra il liquido caldo su filtro rapido (carta da filtro martellata), da ultimo con leggera aspirazione alla pompa e si lava pallone e residuo, da principio con acido della concentrazione anzidetta a caldo, poi con poca acqua calda.

c) *Trattamento con potassa.* – Il residuo del trattamento con acido cloridrico, come è ottenuto in *b*, si stacca dal filtro (senza che questo venga sfondato) con un getto di acqua calda e si raccoglie coll'aiuto di un imbuto nel pallone servito antecedentemente; vi si aggiungono 50 cm.^{3} di soluzione di idrato potassico al 5%, e tanta acqua da formare il volume di 300 cm.^{3}, si fa bollire per mezz'ora e si filtra il liquido mantenuto caldo su bagno-maria attraverso un crogiuolo di Gooch tarato, che abbia sul fondo un piccolo strato di amianto, un dischetto di porcellana bucherellato, e un secondo strato di amianto. La filtrazione abbastanza rapida da principio, si fa generalmente man mano più lenta; in tal caso si attende che sia filtrato tutto il liquido contenuto nel crogiuolo, si rimuove il residuo raccolto con un getto

di acqua calda e si prosegue in tal modo la filtrazione. Si lava il residuo con acqua calda fino a che il filtrato non abbia più reazione alcalina, si cessa l'azione della pompa per gettare via il liquido filtrato caldo, e si continua il lavaggio del residuo con poco alcool e poi con etere, si pone il crogiuolo in stufa a 105° C. per due ore e si pesa. Si ha così la cellulosa greggia la quale contiene tracce di sostanze minerali; per averla esente da queste si calcina il crogiuolo e si ripesa. Dalla differenza tra le due pesate si calcola la quantità di cellulosa greggia priva di sostanze minerali, e si riferisce a 100 p. di sostanza.

2. Metodo di König. – Si pongono 5 gr. di sostanza in un pallone munito di apparecchio a ricadere e si trattano all'ebollizione per un'ora con 50 cm.^{3} di glicerina all'85 per cento circa (peso specifico 1.23), contenente 20 gr. di acido solforico concentrato per litro, avendo cura di agitare nella prima fase del riscaldamento. Si lascia raffreddare il liquido, vi si aggiungono 200 cm.^{3} di acqua distillata, si riporta nuovamente all'ebollizione e si filtra il liquido caldo su crogiuolo di Gooch o di alundum coll'aiuto della pompa. Il residuo si lava con circa 400 cm.^{3} di acqua bollente quindi con alcool ed infine con un miscuglio di alcool e etere finchè il liquido passa scolorato, si secca in stufa a 105° per due ore e si pesa. Volendo tener conto delle sostanze minerali contenute nella cellulosa così raccolta si procede come è detto nel metodo precedente.

I due metodi anzidetti danno risultati concordanti; quello di König è preferibile per la sua semplicità e rapidità.

16. Determinazione degli idrati di carbonio (amido, zucchero, destrina, pentosani). – Tra gli idrati di carbonio che entrano a far parte dei componenti delle farine, e cioè l'amido, lo zucchero, la destrina e i pentosani, quello che vi è contenuto in maggiore proporzione è l'amido. Questi componenti si calcolano generalmente per differenza, dopo avere determinati tutti gli altri costituenti della farina, cioè acqua, sali minerali, sostanze azotate, grassi, cellulosa, e si comprendono anche sotto il nome generico di *sostanze estrattive non azotate*. Volendo però farne la determinazione diretta si seguono i metodi seguenti:

1. Determinazione dello zucchero. – Gr. 5–10 di farina si agitano in pallone da litro con acqua distillata; dopo riposo si sifona il liquido, e in una parte aliquota del medesimo, concentrandola se è necessario, si determinano gli zuccheri riducenti col liquido di Fehling (V. Cap. Zuccheri).

2. Determinazione della destrina. – Una porzione del liquido impiegato per la precedente determinazione si idrolizza con acido cloridrico di D = 1.125 (così la destrina si trasforma in glucosio), si

neutralizza e si dosano gli zuccheri come sopra è detto. La differenza tra questa determinazione e quella degli zuccheri eseguita in 1) dà lo zucchero dovuto alla destrina, il quale moltiplicato per 0.9 dà la destrina contenuta nella soluzione adoperata.

Le determinazioni dello zucchero e della destrina nei casi comuni della pratica non vengono eseguite se non quando vogliasi conoscere con precisione la composizione centesimale di una farina oppure vogliasi determinare l'amido per differenza. La determinazione della destrina può essere utile quando vogliasi sapere se una farina è stata o no torrefatta.

3. Determinazione dell'amido. – Si può fare nei due modi seguenti:

a) *Per inversione.* – Gr. 2 di farina si pongono in una bottiglia a pressione di Lintner-Rempel con 40 cm.^{3} di acqua e si scaldano a 130°–140° per 3 ore, in un bagno di paraffina. Dopo raffreddamento, si versa il contenuto della bottiglia in un palloncino da circa 250 cm.^{3} si lava la bottiglia a più riprese con circa 40 cm.^{3} di acqua, che si versano nello stesso palloncino; si aggiungono al liquido 10–15 cm.^{3} di acido cloridrico (D = 1.10 — 1.12), e si fa bollire per mezz'ora a riflusso. In tal modo l'amido viene trasformato tutto in glucosio. Poscia si fa raffreddare rapidamente, si neutralizza con soluzione di potassa al 10%, si aggiunge qualche goccia di acetato di piombo per chiarificare più prontamente il liquido, che poi si travasa in un palloncino graduato da 200 cm.^{3} e si porta a questo volume con le acque di lavatura del primo recipiente. Dopo aver lasciato riposare il liquido per breve tempo, si filtra, e nel filtrato si determina lo zucchero col liquido di Fehling, con le solite cautele (V. Cap. Zuccheri), e lo si calcola come destrosio.

Dal destrosio così trovato si detrae quello trovato nella determinazione della destrina come è indicato sopra; la differenza, moltiplicata per 0.9, dà l'amido contenuto nella farina.

Secondo alcuni autori, tenuto presente che lo zucchero e la destrina entrano a far parte della composizione delle farine in piccola proporzione, si tralascia il loro dosaggio e si calcola l'amido dal destrosio totale moltiplicandolo per 0.9.

b) *Per via polarimetrica.* – Secondo Lintner (1) si opera nel modo seguente:

Gr. 2.5 di prodotto finemente diviso si spappolano completamente con 10 cm.^{3} di acqua in una capsula. Si aggiungono 15–20 cm.^{3} di acido cloridrico (D = 1.19) agitando fino ad avere una massa omogenea, si

(1) *Zeitschr. Unt. Nahr. u. Genussmittel*, XIV, 1907, pag. 205.

lascia in riposo durante mezza ora, indi si travasa il tutto aggiungendo acido cloridrico (D = 1.125) in un palloncino da 100 cm.^{3}; si defeca il liquido con 5 cm.^{3} di soluzione di acido fosfotungstico al 4%, si filtra, ed il liquido filtrato si osserva in tubo da 20 cm. nel polarimetro usando la luce gialla del sodio.

Tenuto presente che il potere rotatorio dell'amido saccarificato nelle condizioni suddette è stato trovato sperimentalmente $\alpha_D = + 202$, la percentuale di amido *a* contenuta nella farina in esame è data direttamente da $a = 9.90$ P, dove P è la deviazione letta in gradi di cerchio.

Se si è fatta l'osservazione invece che nel polarimetro, in un saccarimetro Soleil-Wentzke (avendo adoperato un palloncino Mohr per portare il liquido a 100 cm.^{3} e un tubo da 20 cm. per le letture) la percentuale *a* di amido è data dalla formula $a = 3.43$ R, ove R è la rotazione in gradi saccarimetrici.

Nella determinazione polarimetrica dell'amido si può usare per la saccarificazione anche acido solforico seguendo le indicazioni date da Miller (1).

La determinazione dell'amido non ha, nella maggior parte dei casi, grande importanza per l'analisi delle farine. Può però essere utile, oltre che nel caso dell'analisi completa delle farine, nell'analisi dei tritelli, cruschelli e crusche, onde conoscere se da questi prodotti è stata asportata tutta o soltanto parte della farina.

4. Determinazione dei pentosani. – Si esegue col metodo di Tollens-Kröber, che è basato sulla trasformazione dei pentosani in furfurolo mediante distillazione con acido cloridrico, e successiva precipitazione del furfurolo con fluoroglucina. L'analisi quindi comprende due distinte operazioni:

a) *Formazione e distillazione del furfurolo.* – La quantità di sostanza pesata (gr. 5 per le farine, gr. 3 per le farinette, gr. 1 per le crusche e cruschelli), si pone in un palloncino della capacità di circa 300 cm.^{3}; vi si aggiungono 100 cm.^{3} di acido cloridrico (D = 1.06); si chiude il palloncino mediante un turacciolo a due fori; attraverso ad uno di questi si fa passare un tubo che si congiunge con un refrigerante discendente; attraverso all'altro si fa passare un imbuto a rubinetto e si scalda il palloncino in bagno d'olio tenuto alla temperatura di 150° C. Il liquido si mette in ebollizione e distilla insieme al furfurolo proveniente dai pentosani. Dopo aver raccolto 30 cm.^{3} di liquido distillato si aggiungono nel palloncino mediante l'imbuto a rubinetto 30 cm.^{3} di acido cloridrico (D = 1.06) senza interrompere la distillazione, si raccolgono altri 30 cm.^{3} di distillato, si uniscono ai prece-

(1) *Zeitschr. f. das ges. Getreidewesen* 1909, pag. 217, ed *Ann. Labor. Chim. Centrale Gabelle*, Vol VII, pag. 111.

denti, e si continua fino a raccogliere circa 400 cm.^{3}. Si constata se tutto il furfurolo sia passato alla distillazione, ponendo su carta da filtro una goccia dell'ultimo distillato insieme ad una goccia di una soluzione di acetato di anilina (9 p. di anilina incolora e 6 p. di acido acetico). Se non si produce una colorazione rossa il furfurolo è completamente distillato; nel caso contrario si continua la distillazione fino a sparizione della reazione del furfurolo.

b) *Precipitazione del fluoroglucide.* Il liquido distillato si tratta con fluoroglucina purissima sciolta in acido cloridrico (D = 1.06) in quantità circa doppia di quella del furfurolo presumibilmente presente, e cioè gr. 0.2 per le farine comuni, gr. 0.4 per le farinette e crusche, si aggiunge altro acido cloridrico (D = 1.06) fino a raggiungere il volume di 400 cm.^{3}, si agita con una bacchetta di vetro e si lascia in riposo per 15–18 ore. Per avere la certezza che tutto il furfurolo sia precipitato si tratta dopo tre ore una goccia del liquido su carta da filtro con una goccia della soluzione suddetta di acetato di anilina; se non si produce una colorazione rossa il furfurolo è tutto precipitato, altrimenti si aggiunge un altro poco di fluoroglucina. Il precipitato formatosi di fluoroglucide si raccoglie su filtro tarato e seccato a 100° C., si lava impiegando in tutto 150 cm.^{3} di acqua, si asciuga prima fra carta bibula, poi in stufa ad acqua per 3–4 ore e si pesa in pesafiltri chiuso.

c) *Calcolo dei pentosani.* – Si calcola prima il furfurolo corrispondente al fluoroglucide pesato, dividendo questo per il divisore più prossimo alla quantità pesata indicata nella tabella seguente:

Fluoroglucide pesato gr.	Divisore per il calcolo del furfurolo	Fluoroglucide pesato gr.	Divisore per il calcolo del furfurolo
0.20	1.820	0.34	1.911
0.22	1.839	0.36	1.916
0.24	1.856	0.38	1.919
0.26	1.871	0.40	1.920
0.28	1.884	0.45	1.927
0.30	1.895	0.50	1.930
0.32	1.904	0.60	1.930

Dal peso del furfurolo si calcolano i pentosani colla formula: (Furfurolo — 0.0104) × 1.88 = Pentosani.

Una tabella completa per risalire dal peso del fluoroglucide a quello del furfurolo, e secondo i casi, a quello dell'arabinosio, arabano,

xilosio, xilano, pentoso, pentosano è stata compilata da Tollens e Kröber (1).

Applicando il metodo di Tollens-Krüger sopra riportato per la determinazione dei pentosani nei prodotti della macinazione del frumento, è stato constatato che nella distillazione del furfurolo occorre talvolta raccogliere più di 400 cm.^{3} di liquido distillato prima che non si abbia più la reazione del furfurolo. In tal caso la porzione che distilla dopo avere raccolto 400 cm.^{3} si tratta a parte con una piccola quantità di fluroglucina, si pesa a parte il precipitato di fluoroglucide e lo si aggiunge a quello ottenuto dalla precipitazione del primo distillato.

17. Determinazione dell'azoto. – Si determina col metodo di Kjeldahl-Ulsch trattando circa 2 gr. di farina con 20 cm.^{3} di acido fosfosolforico e procedendo come è indicato al Cap. Concimi (V. Vol. I, pag. 224). Moltiplicando l'azoto % così ottenuto per 6.25 si hanno le *sostanze azotate* in genere o *sostanze proteiche.*

Le sostanze proteiche delle farine si sogliono distinguere a seconda del loro comportamento con alcool a 70°, in gliadina (quelle solubili) ed in glutenina (quelle insolubili).

La *gliadina* si dosa direttamente sulla farina trattandone 10 gr. con 100 cm.^{3} di alcool a 70° in un cilindro di vetro a tappo smerigliato ed agitando frequentemente durante la giornata. Si lascia quindi in riposo la notte, si agita nuovamente al mattino e, dopo che la farina si è depositata, si filtra. Su 50 cm.^{3} del filtrato si dosa l'azoto totale evaporandolo in presenza di poche gocce di acido fosfosolforico, aggiungendo il resto dell'acido dopo quasi completa evaporazione e procedendo secondo Kjeldahl–Ulsch come sopra è indicato. Dalla percentuale di azoto trovata si risale alla gliadina col fattore 6.25 e la si riferisce alle sostanze azotate totali. La *glutenina* si calcola per differenza.

Si era ritenuto che dal rapporto tra gliadina e glutenina dipendessero le qualità panificabili di una farina; ciò però non è stato confermato in tutti i casi.

18. Determinazione delle sostanze grasse. – Per la determinazione dei grassi è bene adoperare farina secca; perciò si pesano 5 gr. di farina già precedentemente deacquificata in stufa a 105°, oppure si pesano circa 6 gr. di farina umida e poi si tengono in stufa a 105° per 4–5 ore.

L'estrazione del grasso si fa con uno dei soliti apparecchi a spostamento mescolandola con altrettanta sabbia silicea ed adoperando come solvente etere solforico anidro, o etere di petrolio.

Il peso di grasso trovato, si rapporta quindi a 100 parti di farina umida, o secca, con una semplice proporzione.

1) C. Ravenna: *Analisi chimica agraria e bromatologica*, Bologna, pag. 328. *J. König*: Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, Berlino 1911, pag. 1130.

I risultati che si hanno con questo metodo sono sufficientemente esatti per i comuni casi analitici; risultati più esatti si hanno procedendo come è indicato a Pane (V. all'art. Pane). La proporzione delle sostanze grasse segue nelle farine lo stesso andamento delle ceneri.

19. Determinazione dell'acido fosforico. – La determinazione quantitativa si fa sulle ceneri ottenute bruciando 25 gr. di farina, in presenza di 1 gr. di un miscuglio di una parte di nitro e tre parti di carbonato sodico, e procedendo nello stesso modo come è indicato a Vini (V. Cap. Vini). Il risultato si esprime in anidride fosforica.

L'anidride fosforica segue nelle farine lo stesso andamento delle ceneri.

* * *

I caratteri delle *Farine di frumento per la panificazione* ed i limiti dei singoli loro componenti sono qui appresso riportati.

Caratteri organolettici. – La farina deve essere morbida e dolce al tatto, di odore e sapore gradevoli senza tracce di rancido o di muffa e non deve contenere acari o altri parassiti.

Colore. – Le farine delle marche superiori e quelle per uso di pasticceria hanno un colore bianco che leggermente volge al giallognolo; le farine per panificazione hanno vari gradi di bianchezza, a seconda della loro finezza, quelle inferiori sono bianco-sporche o bigie.

Prova di setacciatura. – Le farine non devono lasciare residuo apprezzabile su un setaccio avente 46 maglie per cm., tranne il caso di farine granite.

Esame microscopico. – Le farine non devono contenere elementi di sostanze estranee al frumento, e tanto meno di semi nocivi (loglio, gittaione, melampiro, segala cornuta ecc.).

Acqua. – Oscilla nelle proporzioni di 10-15%, ma più generalmente di 12-14%.

Ceneri e sostanze minerali. – Sono variabili secondo il grado di finezza, cioè a seconda che la farina è stata più o meno bene privata della crusca, e secondo quindi il processo di macinazione adoperato nel prepararla. Allorchè si produce un unico tipo di farina ad es. al grado di estrazione del 70-80%, il contenuto medio di ceneri è di circa il 0.7–0.8%-(0.80–0.92% sulla sostanza secca), (1) allorchè invece, come avviene nei moderni processi dell'alta macinazione, si producono varie marche o tipi di farine (differentemente numerati a seconda dei mulini), il contenuto in ceneri, da un valore minimo che può discendere fino al 0.30% (0.34% sulla sostanza secca), aumenta successivamente nelle singole marche fino anche all'1% (1.15% sulla sostanza secca).

Le ceneri ottenute dalle farine sono quasi completamente solubili in acido cloridrico. La parte insolubile costituita da sabbia e terriccio non deve essere superiore al 0.3% della farina. Le ceneri sono costituite per circa il 50% da anidride fosforica, pel rimanente da ossido di potassio, di calcio, magnesio, sodio e ferro e da tracce di silice e cloro.

Tra le sostanze minerali non devono essere presenti piombo, rame, zinco, allume.

Glutine. – È di colore giallognolo o grigio-chiaro, di odore gradevole, tenace ed elastico; si deve lasciare stirare in tutti i sensi senza rompersi e poi riprendere la sua forma

(1) I limiti dei componenti riferiti a sostanza secca sono stati calcolati assumendo la percentuale del 13%, come media del contenuto in acqua nelle farine.

primitiva. Queste proprietà che sono in rapporto con una più o meno buona attitudine alla panificazione, si riscontrano in grado eminente nel glutine delle farine che hanno la più bassa percentuale di ceneri; coll'aumentare di tale percentuale il glutine diviene mano a mano più scuro, meno tenace e meno elastico. La quantità di glutine secco contenuto nelle farine varia generalmente da 8–12% (9–13.7% sulla sostanza secca), a seconda della qualità e dell'annata dei frumenti adoperati; talvolta può superare anche il 12% (13.7% sulla sostanza secca).

Acidità. – Questa aumenta parimenti coll'aumentare delle ceneri; essa però non è soltanto in relazione con la percentuale di queste ma sovratutto con l'età e con lo stato di conservazione delle farine; quelle recenti sono pochissimo acide, quelle vecchie alterate o mal conservate sono molto più acide. Le farine recenti hanno un'acidità compresa fra 0.02–0.08% (0.023–0.090 sulla sostanza secca) espressa in acido solforico e determinata col metodo esposto precedentemente (V. n. 8); in ogni caso non deve essere superiore a 0.10% (0.115% sulla sostanza secca). Nelle farine vecchie o mal conservate l'acidità è maggiore dei limiti suindicati.

Saggi pratici in rapporto alla panificazione:

a) Acqua di impasto. – L'acqua di impasto od il potere assorbente per l'acqua, raggiunge in media il 60% nelle farine normali. Le buone farine danno una pasta elastica, che si lascia stirare e che conserva apparentemente la sua forma anche lasciata a sè 24 ore. Le farine alterate danno una pasta che facilmente si rompe se stirata; essa diviene dopo breve tempo dall'impasto lucida alla superficie; dopo un tempo maggior diviene vischiosa e perde la forma primitiva.

b) Prova di panificazione. – Un criterio sulla bontà di una farina si ha dal volume del pane che essa può dare relativamente a 100 parti di farina. Una buona farina fornisce un pane del volume non inferiore a 400 cm.^{3} per 100 gr. di farina; il pane deve essere poroso, gustoso, la crosta chiara, la mollica mediamente bruna; una farina che dia un pane di piccolo volume non è mai buona.

Cellulosa (determinata coi metodi descritti al n. 15). Nelle farine delle prime marche la cellulosa non oltrepassa il 0.3% (0.34% sulla sostanza secca;) aumenta poi successivamente nelle successive marche, giungendo, nelle farine ad alto tenore in ceneri, fino all'1% (1.15% sulla sostanza secca). Non devono essere presenti polveri di legno, corozo e simili.

Idrati di carbonio solubili (zuccheri, destrina). Essi aumentano coll'aumentare delle ceneri, restando nei limiti di 0.8–2% (0.9–2.30% sulla sostanza secca).

Amido. – Esso varia in senso inverso alle ceneri, sostanze azotate, sostanze grasse, cellulosa e idrati di carbonio solubili. È in proporzione maggiore nelle farine con basta percentuale di ceneri, minore in quelle a percentuale più elevata, variando dal 60–72% (68–82% sulla sostanza secca).

Pentosani. – Essi aumentano nel medesimo senso delle ceneri e della cellulosa; il loro contenuto è notevole ed è compreso nei limiti del 3–5% (3.4–3.7% sulla sostanza secca).

Sostanze azotate (dedotte dalla percentuale di azoto col fattore 6.25). Esse sono in relazione alla percentuale di glutine secco, ma generalmente la loro quantità supera quella del glutine (circa 0.5-1 % in più).

Sostanze grasse. – Esse variano nello stesso senso delle ceneri; la loro percentuale è generalmente compresa nelle prime marche tra 0.5–1% (0.57–1.15% sulla sostanza secca), nelle marche successive tra 1–2% (1.15–2.30% sulla sostanza secca).

***

I *Bassi prodotti* della macinazione del frumento tenero sono rappresentati dalle farinette, farinacci, tritelli, cruschelli e crusche.

Le *Farinette*, provenienti dalla prima rottura, hanno aspetto di farina, sono però di colore bianco-sporco tendente al bruno contenendo le impurezze racchiuse nel solco del chicco del grano, e passano attraverso un fine setaccio. Le *Farinette vere e proprie* provenienti dalle ultime rimacine e successivi abburattamenti hanno in vario grado colore più scuro di quello delle farine inferiori, alcune passano completamente attraverso un fine setaccio, altre contengono proporzioni variabili di elementi cruscali che si separano alla setacciatura. I *Farinacci* messi in commercio solo da pochi mulini hanno caratteri intermedi tra le farinette inferiori e tritelli. I *Tritelli* hanno una grana fine, colore più scuro di quello delle farinette e non passano che in proporzione minima attraverso un fine setaccio. I *Cruschelli* hanno aspetto più grossolano dei tritelli, mentre le *Crusche* si differenziano nettamente pel loro aspetto squamoso uniforme.

Il contenuto in *ceneri* di questi bassi prodotti dipende principalmente, come nelle farine, dal processo di macinazione e dal rendimento. La percentuale in ceneri delle farinette vere e proprie può ritenersi generalmente compresa tra 1–2.5% (1.15–2.87% sulla sostanza secca); detta percentuale oscilla quindi in limiti più ampi di quelli che si riscontrano nelle farine, e ciò in dipendenza della resa in farine e bassi prodotti. Le farinette risultanti da miscele con tritell rimacinati possono avere una percentuale di ceneri ancora più elevata delle farinette vere e proprie. I cruschelli e le crusche nel loro insieme contengono in media il 5% di ceneri (5.74% sulla sostanza secca).

Le farinette a basso tenore in ceneri forniscono del *glutine* colorato in bruno poco tenace e poco elastico e quindi difficile a raccogliersi; le farinette con alto tenore in ceneri i cruschelli e le crusche non forniscono più glutine vero e proprio.

L'*acidità* delle farinette, cruschelli e crusche ben conservate va dal 0.1 al 0.5%, (0.11–0.57% sulla sostanza secca) espressa in acido solforico.

La *cellulosa* aumenta dalle farinette alle crusche ed è contenuta in questi prodotti in quantità notevolmente più elevata che nelle farine; nelle farinette può ritenersi compresa fra 1–3% (1.15–3.44% sulla sostanza secca); nei cruschelli fra 4–8% (4.60–9.20%, sulla sostanza secca); nelle crusche sino al 10% (11.50% sulla sostanza secca).

Gli *idrati di carbonio solubili* sono in proporzione superiore a quelli delle farine; oltre il 2% (2.3% sulla sostanza secca).

L'*amido* nelle farinette è al disotto del 60% (68% sulla sostanza secca); diminuisce nei cruschelli e ancor più nelle crusche.

I *pentosani* vi sono contenuti in considerevole proporzione; nelle farinette 5–10% (5.74–11.5% sulla sostanza secca); nei cruschelli circa 18% (20% sulla sostanza secca); nelle crusche fino al 30% (34% sulla sostanza secca).

Le *sostanze azotate* sono contenute nei bassi prodotti in quantità superiori alle farine.

Le *sostanze grasse* sono in maggior proporzione nelle farinette che nelle farine; quantità anche maggiori possono riscontrarsi nei cruschelli e nelle crusche.

Riguardo poi alla composizione, sia delle varie marche di farina, come dei bass prodotti, anche in relazione al loro rendimento da 100 parti di frumento, vedi la Tabella I a pagina 31.

***

I *Semolini* provenienti dalla macinazione del grano duro e che trovano il loro impiego nella fabbricazione delle paste alimentari, hanno una grana uniforme variabile a seconda dei tipi o marche (classificate con numeri o lettere); sono di colore giallastro e totalmente privi di parte farinosa, tantochè toccati non imbrattano le dita di farina.

I *Semolini inferiori* hanno una grana più fine e non uniforme e il loro colore tende al biancastro; essi contengono sempre una porzione farinosa che può anche essere considerevole.

La *composizione dei semolini* poco differisce da quella dei corrispondenti prodotti della macinazione del grano tenero. Di poco più elevata è la percentuale di ceneri, maggiore è la percentuale di sostanze azotate, specialmente nei semolini provenienti da alcune qualità di grano duro (Taganrog).

Riguardo alla composizione dei vari prodotti della macinazione del grano duro, vedi un esempio nella tabella I a pagina 31.

***

Oltre alla farina di frumento hanno importanza commerciale le *Farine di segale, grano turco e di durra.*

Questi prodotti hanno i seguenti caratteri esterni:

La *Farina di segale* ha colore che tende all'azzurrognolo se trattasi di farine di prima qualità; le farine inferiori hanno un tono di colore grigiastro; il loro odore è caratteristico.

La *Farina di grano turco* si presenta differentemente all'aspetto a seconda della specie di grano turco da cui proviene. La più comune è granita e di colore giallo più o meno carico; quella proveniente dal granturco bianco è parimenti bianca, e può essere impiegata per sofisticare la farina di frumento. Il contenuto in acqua non deve essere oltre il 14-15%.

La *Farina di durra* è di colore bianco-giallognolo, fine e dolce al tatto.

Sulla composizione di dette farine vedi la Tabella II a pagina 32.

Tabella I.

Esempio della composizione dei prodotti della macinazione di grani teneri e duri (1).

	PRODOTTI	Resa %	Composizione centesimale: Acqua % (2)	Ceneri %	Sostanze azotate %	Amido %	Idrati di carbonio solubili e sostanze indeterminate %	Sostanze grasse %	Cellulosa %	Acidità % in ac. solforico	Glutine secco %	Gliadina % di sost. azotate
GRANI TENERI	Grano tenero . . .	—	13.00	1.66	13.97	54.50	13.19	1.22	2.46	—	—	—
	Farina granita . .	25	13.00	0.48	12.66	66.14	6.76	0.71	0.25	0.03	12.46	55.6
	Farina n. 1 . . .	25	13.00	0.53	13.57	65.57	6.39	0.72	0.22	0.04	12.95	54.4
	» 2 . . .	15	13.00	0.88	13.88	64.26	6.73	0.83	—	0.06	13.33	54.4
	» 3 . . .	9	13.00	0.97	14.29	61.69	7.32	1.57	1.16	—	13.38	48.6
	Cruschello.	10	13.00	3.44	20.49	—	—	2.94	4.41	0.42	—	—
	Crusca	14	13.00	4.35	16.65	—	—	1.93	9.42	0.35	—	—
	Grano tenero . . .	—	13.00	1.68	11.98	60.25	10.02	1.16	1.91	—	—	—
	Farina granita n. 0.	2	13.00	0.35	10.88	70.79	4.36	0.53	0.09	0.02	10.19	49.8
	» » 1.	9	13.00	0.37	10.68	70.50	4.80	0.54	0.11	0.02	9.94	51.4
	Farina n. 00 . . .	1	13.00	0.36	9.44	72.69	3.80	0.63	0.08	0.02	8.74	53.8
	» 0 . . .	7	13.00	0.40	9.48	72.31	4.12	0.60	0.09	0.02	8.59	49.7
	» 1 . . .	51	13.00	0.58	11.11	68.81	5.10	1.21	0.19	0.06	10.39	48.6
	Farinetta	4	13.00	2.50	15.41	50.26	13.87	3.41	1.55	0.22	—	—
	Farinaccio	3	13.00	4.22	16.41	27.78	29.17	4.15	5.27	0.44	—	—
	Cruschello	8.5	13.00	4.57	17.62	—	—	3.81	5.75	0.46	—	—
	Crusca	9	13.00	6.36	15.09	—	—	1.91	7.75	0.30	—	—
	Grano tenero . . .	—	13.00	1.54	12.24	58.78	11.16	1.24	2.04	—	—	—
	Farina n. 00 . . .	10	13.00	0.32	9.48	73.71	2.66	0.75	0.08	0.04	8.94	59.5
	» A	10	13.00	0.37	10.73	69.93	5.18	0.70	0.09	0.05	10.07	54.0
	» B	15	13.00	0.49	11.51	68.51	5.37	0.95	0.17	0.07	10.95	55.6
	» C	38	13.00	0.67	11.31	67.54	6.15	1.06	0.27	0.07	11.03	51.9
	Farinetta	5	13.00	2.25	18.23	49.70	11.81	3.69	1.32	0.44	—	—
	Cruschello	12	13.00	4.58	17.66	—	—	5.61	5.81	0.57	—	—
	Crusca	10	13.00	5.55	14.33	—	—	2.28	9.29	0.31	—	—
GRANO DURO	Grano duro . . .	—	13.00	1.71	15.98	53.17	13.27	0.83	2.04	—	—	—
	Semolino n. 1 . .	50	13.00	0.68	14.66	65.29	5.67	0.51	0.19	0.06	13.60	40.5
	» 2 . .	9	13.00	1.01	16.25	61.19	7.41	0.85	0.29	—	15.58	46.6
	» 3 . .	3	13.00	1.03	16.29	60.78	7.51	0.98	0.41	—	15.32	47.5
	Farinetta n. 1 . .	10	13.00	1.24	15.64	57.55	10.98	1.20	0.39	0.23	—	43.1
	» 2 . .	3	13.00	1.83	17.60	53.17	11.62	1.95	0.83	0.23	—	40.4
	Farinaccio	2	13.00	3.02	17.93	40.45	19.59	2.26	3.75	0.36	—	30.4
	Cruschello	9	13.00	4.34	17.50	—	—	3.30	6.79	0.65	—	—
	Crusca	10	13.00	4.63	17.00	—	—	1.56	9.51	0.71	—	—

(1) G. Silvestri e G. Savini: Contributo allo studio dei prodotti della macinazione del grano *Ann. Lab. Chim. Centrale Gabelle*, Vol. VII, pag. 111.

(2) L'umidità dei prodotti suddetti varia generalmente dal 12 al 14%. I dati dell'analisi furono riportati al valore medio del 13%, onde renderli confrontabili.

TABELLA II.

Esempio della composizione di farine di altri cereali.

PRODOTTO	In 100 parti di sostanza secca						
	Ceneri %	Sostanze azotate %	Sostanze grasse %	Cellulosa %	Sostanze estrattive non azotate %		
					Determinate direttamente		
					Amido	Zuccheri	Pentosani
Farina di segale (Resa 0–30) (1) .	0.46	6.70	0.69	0.07	81.53	4.65	3.55
» (Resa 30–70%) (1) . . .	0.94	11.00	1.43	0.40	69.18	7.18	5.25
» (Resa 60–65%) (1) . . .	1.74	14.47	2.29	0.93	60.27	8.98	7.02
					Determinate per differenza		
Farina di granoturco giallo I^a qual. (Italia) (2)	1.55	11.25	4.43	1.70	81.07		
Farina macinata col sistema Sheppard, (Italia) (2)	0.61	13.43	1.32	0.39	83.58		
Farina grossa, S. U. N. (3) . . .	0.45	11.22	1.03	0.52	86.78		
» fina, id. (3)	0.70	10.47	2.52	0.61	85.70		
Farina di granella degerminate, macinata a cilindri abburattata (3).	0.51	8.84	1.16	0.74	88.75		
Farina di granoturco bianco di granella degerminate, macinata a cilindri, abburattata (3) . . .	0.60	8.08	1.67	0.81	88.84		
Farina di granoturco bianco tipo corrente (3)	1.46	9.90	4.44	1.45	82.75		
Farina di durra (integrale) (4) . .	1.29	10.43	3.59	1.36	82.53		

PANE

Le diverse qualità di pane dipendono essenzialmente dalle qualità della farina adoperata, dal modo di preparazione e dal grado di cottura. Il pane di frumento che comunemente si consuma, si distingue in *Pane bianco, Pane scuro, Pane nero,* secondo il grado di abburattamento delle farine con cui esso è preparato. Altri tipi di pane di frumento

(1) M. P. NEUMANN: *Brotgetreide u. Brot.*, pag. 217, Berlino, 1914.

(2) A. CELLI: *Manuale dell'Igienista*, Vol. I°, Parte 1ª, pag. 415, Torino, 1911.

(3) WINTON A. L.: BURNET W. C. E BORMANN J. B.: *Departement of Agriculture Washington, Bulletin*, n. 215, pag. 31, Washington, 1915. – *Bollettino mensile di informazioni agrarie, ecc.* (*Istituto internazionale di agricoltura*), VI, pag. 1167.

(4) M. TORTELLI: *Ann. Labor. Chim. Centrale Gabelle*, Vol. II, pag. 277.

sono il *Pane da munizione* e il *Pane integrale* fatto, quest'ultimo, con farina intiera non abburattata.

I pani preparati con altri cereali prendono rispettivamente il nome del cereale da cui provengono; si hanno così i pani di segala, avena, orzo, granturco, ecc. Oltre a questi vi sono poi i pani misti preparati con miscele di farine di diversi cereali.

L'analisi del pane si fa principalmente allo scopo di stabilire se trattisi di un pane buono o nocivo nei riguardi igienici.

Per risolvere questo quesito sarà necessario procedere ad un'analisi completa. Nella maggior parte dei casi, saranno già, a questo scopo, sufficienti: l'esame dei caratteri organolettici, l'esame microscopico, la determinazione dell'acqua, delle ceneri, del glutine, dell'acidità, la ricerca delle sostanze estranee, ecc. (V. n. 1, 3, 5, 6, 9, 13, 14, 15); altre ricerche sussidiarie possono essere quelle della cellulosa, delle sostanze grasse e dell'azoto (V. ai nn. 8, 10, 11).

I metodi da seguire per le determinazioni e ricerche suddette sono indicati qui di seguito.

Presa del campione. – Si devono prelevare pani intieri, determinandone subito il peso rispettivo e quindi avvolgendoli possibilmente in carta pergamena, e notando l'ora dello sfornamento e del prelevamento.

1. Caratteri organolettici. – Il giudizio sui caratteri organolettici del pane è dato principalmente dal suo sapore e dal suo odore, cioè se sono o no gradevoli, acidi, ecc. Si deve inoltre osservare l'aspetto della mollica, se è soffice, porosa, elastica, omogenea e ben aderente alla crosta, se osservata con una lente presenta macchie colorate o tracce di muffe, se è più o meno bianca, e se contiene in numero più o meno grande gli elementi cruscali.

In quanto al colore lo si osserva nella sezione di confronto con un pane di tipo stabilito; se è cioè di questo più o meno scuro.

2. Determinazione della densità apparente.– La densità apparente del pane, la quale è in stretto rapporto col volume dei pori, si determina dividendo il peso del pane o quello di una porzione determinata di mollica per il rispettivo volume. A questo scopo si può seguire uno dei seguenti procedimenti.

1. Si pesa un pane intero, lo si spalma di burro fuso o di una vernice di guttaperca, poi lo si immerge in un recipiente pieno d'acqua; l'acqua che trabocca dal vaso si raccoglie in un recipiente sottostante e si pesa. Il peso del pane, diviso per il peso dell'acqua spostata, rappresenta la densità apparente del pane (1).

(1) Menicanti e Prausnitz: *Staz. sper. agrar. italiane*, 1899, pag. 491.

2. Si taglia una fetta di pane dello spessore di circa 2.5 cm., si lascia seccare all'aria sino a che abbia presa una certa consistenza, poi per mezzo di un foratappi si prelevano dalla fetta cinque o sei cilindretti. Questi cilindretti si rendono poi tutti della stessa altezza, si seccano a 100°, si pesano uno per volta, e si calcola il peso medio di un cilindretto. Indi si calcola il volume medio del cilindretto moltiplicando la superficie della base per l'altezza (la superficie della base si calcola dal diametro interno del foratappi). Infine dividendo il peso medio per il volume, si ha la densità apparente riferita a pane secco (1).

3. Esame microscopico. – Serve a rivelare se il pane è stato fatto con sola farina di frumento, o se contiene anche altre farine estranee. L'esame si fa sulla mollica, scegliendo le parti meno cotte e possibilmente i grumi o noduli di pasta che spesso si trovano nella mollica del pane, specialmente ordinario. Le parti scelte si spappolano bene in acqua e poi si procede all'osservazione al microscopio. Un metodo comodo e che dà ottimi risultati è il seguente:

Queste determinazioni hanno soltanto valore allorchè i pori sono distribuiti uniformemente e non si sono formati dei vuoti anormali durante la cottura.

Si pone un piccolo frammento di mollica, della grandezza di una testa di spillo sul vetrino portaoggetti, lo si bagna con una goccia di acqua, e dopo averlo coperto con il coprioggetti, si preme questo con il polpastrello di un dito, e lo si muove cautamente in direzione rotatoria. In questo modo, i granuli di amido meno alterati si separano e vengono a portarsi nella parte più esterna del preparato, dove si possono osservare con facilità. Così sono stati fatti i preparati per le microfotografie n. 25, 26 della Tav. V ottenute da pane di puro frumento, e di cui quella n. 25, è di un pane da munizione, e quella n. 26, è di un piccolo panino di lusso (V. Tav.).

Nella pratica si è constatato che, nel pane di frumento di qualunque forma, è sempre presente una certa quantità di granuli di amido ancora così poco alterati da permettere con sicurezza il loro riconoscimento, e che inoltre i granuli dell'amido di frumento nella loro deformazione per rigonfiamento o rottura, non presentano mai delle cavità o fessure che possano confonderli con altri granuli p. es. quelli dell'amido di segala.

Così con l'esame microscopico dei granuli di amido è possibile riscontrare se un pane di frumento contiene segale, ma non il viceversa, o se inoltre sono presenti amidi di patata, mais e leguminose. Molto più difficilmente può essere utilizzato per stabilire la presenza di orzo,

(1) SCALA: *Staz. sper. agrar. italiane*, 1899, pag. 489.

avena o riso, i di cui granuli di amido per il rigonfiamento e le deformazioni che subiscono, non si possono agevolmente distinguere da quelli che compongono la farina di frumento.

Naturalmente, anche per il pane, l'esame microscopico può essere portato sopra gli elementi cruscali, che si possono raccogliere senz'altro se il pane è ricco di crusca, o che invece si radunano trattando all'ebollizione il pane con acido cloridrico diluito come è detto a pag. 6 per l'esame delle farine.

4. Determinazione della crosta, mollica, e preparazione del campione per l'analisi. – La prima determinazione da farsi sul pane è quella della quantità rispettiva di crosta e di mollica di cui è formato. Si pesa un pane intero, poi, per mezzo di un coltello si separa, il meglio ed il più celeremente possibile, la mollica dalla crosta, e subito si pesa l'una e l'altra, oppure si pesa la sola crosta e si calcola la mollica per differenza.

Conosciute così le quantità di crosta e mollica contenute nel pane in esame, se ne prendono quantità proporzionali, in modo da averne un campione di almeno 100 gr.; si pone a disseccare in stufa a 100°–105° per 2–3 ore; poi si pesta in un mortaio, fino a ridurlo in polvere omogenea. Questa polvere si ripone entro un essiccatore ad acido solforico e quando vuolsi pesarne le varie porzioni necessarie per le diverse determinazioni (le pesate a tale scopo sono da farsi tutte di seguito e rapidamente, per evitare assorbimento di umidità), si rimette ancora per circa due ore nella stufa a 100°–105°. In ugual maniera si prepara il campione di crosta e mollica separatamente.

5. Determinazione dell'acqua. – Questa si dosa sul pane intiero o separatamente sulla crosta o sulla mollica. La determinazione dell'acqua nel pane intiero si fa nel miglior modo tagliando il pane, sia di forma rotonda od allungata, con taglio a croce in quattro parti; un quarto viene pesato e quindi suddiviso mediante un coltello a lama tagliente in sottili fette, le quali, insieme ai detriti che si sono prodotti nel taglio, si pongono in un recipiente di vetro tarato e si seccano in stufa ad aria a 105°–110° per 7–8 ore. Si lascia raffreddare in essiccatore e si pesa rapidamente su bilancia tecnica sensibile al mezzo centigrammo. La perdita di peso che rappresenta l'acqua si rapporta a 100 gr. di sostanza.

Se si vuole poi determinare la quantità di acqua contenuta nel pane all'atto del prelevamento del campione occorre conoscere il peso del pane intiero all'atto stesso, e al momento dell'analisi. La perdita di peso, che rappresenta l'acqua evaporata tra il tempo della presa del campione e quello dell'analisi, si riporta a 100 parti, e si aggiunge alla percentuale di acqua sopra trovata.

6. Determinazione delle ceneri. – Questa determinazione si fa sul campione preparato come è detto al n. 4, o solo sulla mollica.

Si procede in modo diverso secondo che il pane è salato o no. Ciò si avverte già al sapore, oppure con una ricerca qualitativa del cloruro di sodio che si fa carbonizzando circa 10 gr. di mollica secca in capsula di platino, lisciviando la massa carboniosa con acqua distillata e calda, filtrando, e dopo acidificazione con acido nitrico saggiando con nitrato d'argento. Se è assente cloruro di sodio si avrà soltanto un leggero intorbidamento del liquido.

A seconda dei risultati del saggio si procede alla determinazione quantitativa delle ceneri e del cloruro di sodio, nel modo che segue:

a) Assenza di cloruro di sodio. – Gr. 10 di pane o mollica secca preparata come è detto al n. 4 si inceneriscono in muffola al rosso scuro seguendo le indicazioni date all'art. Farine n. 6; le ceneri ottenute si pesano e si riportano a 100 gr. di sostanza.

b) Presenza di cloruro di sodio. – Gr. 5 di pane polverizzato (come un semolino), ben seccato a 105°, si pongono in un bicchiere e vi si versano 30–40 cm.^{3} di acqua distillata fredda, si agita per qualche tempo, poi con un sottile getto di acqua si raccoglie nel fondo la polvere di pane aderente alle pareti e si lascia in digestione dalla sera alla mattina. Si filtra per filtro rapido, esente di ceneri, scegliendo a ciò un imbuto adatto; si lava il deposito due o tre volte per decantazione con acqua distillata e fredda, si getta tutto il residuo del pane sul filtro e se ne continua il lavaggio fino a raccogliere in tutto non più di 200 cm.^{3} di liquido. Si ottiene così una *soluzione* (estratto acquoso) e un *residuo* sul filtro.

La *soluzione* si fa evaporare a bagno maria in *capsula di platino* tarata, piuttosto grande, versandovela poco a poco e con precauzione; evaporato tutto il liquido fino a secchezza, si carbonizza il residuo *rapidamente* a fiamma diretta e si incenerisce in muffola, scaldata già al rosso scuro, tenendovi la capsula *non oltre* 15 *minuti*. Le ceneri ottenute si pesano, *a*, e in esse si dosa il cloro col metodo di Charpentier-Volhard, calcolandolo come cloruro di sodio, *c*.

Il *residuo* e il filtro si seccano in stufa a 105°, quindi si inceneriscono in muffola scaldata al rosso; poi si pesa, *b*.

La percentuale x delle ceneri del pane è data dal calcolo:

$$x = (a + b - c) \times 20.$$

Questo metodo dà risultati esatti e concordanti, ciò che non si verifica seguendo il metodo della incenerazione diretta, come si fa comunemente, o con altri metodi. Avvengono infatti durante la combustione e l'incenerimento del pane direttamente delle reazioni tra il cloruro di sodio ed i componenti naturali del pane, che sono causa di svolgi-

mento di acido cloridrico e di altre reazioni secondarie, che alterano notevolmente i risultati finali.

Le ceneri determinate col metodo suindicato possono dare una delle migliori norme per dedurre la qualità delle farine usate nella preparazione del pane.

Se poi nella preparazione del pane furono aggiunte alla farina sostanze minerali, o anche le così dette « polveri da pane » si avrà un aumento nella percentuale di ceneri, ed in tal caso si dovranno fare i saggi indicati ai n. 14 e 15.

8. Determinazione dell'azoto. – L'azoto, e rispettivamente le sostanze azotate si determinano come nelle farine (V. queste n. 17).

La determinazione dell'azoto ha speciale importanza per l'analisi dei pani al glutine i quali dovrebbero contenere una maggiore quantità di azoto del pane comune.

9. Determinazione del glutine. – 100 gr. di pane (parti proporzionali di crosta e mollica) si umettano con acqua e si lasciano ben rigonfiare per circa mezz'ora; la pasta umida si pone sopra un setaccio finissimo e si manipola sotto un filo d'acqua nello stesso modo come si è detto per separare il glutine nella farina (V. questa n. 7).

10. Determinazione delle sostanze grasse. – Questa determinazione si fa sul campione di pane preparato come è detto al n. 4.

L'estrazione delle sostanze grasse del pane non si può eseguire direttamente come si fa nelle farine, non riuscendo essa completa, e perciò occorre operare nel modo seguente:

Gr. 5 di pane o mollica si pongono in un palloncino della capacità di circa 200 cm.^{3} munito di apparecchio a ricadere, e si trattano in bagno-maria bollente con 25 cm.^{3} di acido cloridrico circa seminormale, agitando frequentemente durante venti minuti. Si lascia raffreddare, si aggiungono 5 cm.^{3} di ammoniaca (D = 0.96), 20 cm.^{3} di alcool al 90% in volume e si agita. Si travasa il tutto in un imbuto separatore e vi si aggiunge una miscela a parti uguali (circa 100 cm.^{3}) di etere ed etere di petrolio, colla quale si è lavato bene il palloncino. Si sbatte bene il tutto a varie riprese, si lasciano separare i due strati liquidi, si toglie mediante il rubinetto la parte acquosa, si lava con acqua la porzione eterea, e si travasa in bevuta tarata, filtrandola attraverso un piccolo filtro e lavando filtro e imbuto collo stesso solvente. Si distilla la maggior parte del solvente, si secca prima su bagno-maria, poi per un'ora in stufa ad acqua e si pesa. Il peso trovato si moltiplica per 20 per riferirlo a 100 p. di sostanza.

Questa determinazione sarà utile per stabilire se il pane fu preparato coll'aggiunta di sostanze grasse, p. es. burro, oppure fu cotto in recipienti spalmati di sostanze grasse (lardo, strutto, ecc.); in ambedue i casi si riscontrerà un aumento di sostanze grasse relativamente a quelle naturalmente contenute nel pane.

11. Determinazione della cellulosa. – Si determina coi metodi indicati a farine (V. queste n. 15) e preferibilmente col metodo di König, sul campione di pane preparato come è detto al n. 4.

12. Determinazione degli zuccheri e destrina. – Gr. 10 di pane polverizzato e secco si agitano per qualche tempo in pallone graduato da 500 cm.^{3} con circa 400 cm.^{3} di acqua distillata alla temperatura ambiente, si porta a segno e si filtra. Su parti aliquote del filtrato si determinano gli zuccheri e la destrina come è indicato a Farine n. 16.

Se nella preparazione del pane sono state impiegate in eccesso sostanze atte ad agevolare la lievitazione, in genere a base di maltosio, potrà aversi un aumento delle sostanze zuccherine.

13. Determinazione dell'acidità. – 2 gr. di pane secco polverizzato si pongono in un palloncino da 500 cm.^{3}; vi si versa sopra circa 300 cm.^{3} di acqua bollente (che abbia già bollito per qualche tempo); si agita spesso sino a che il liquido sia freddo, indi si porta a segno con acqua bollita, si agita bene, si lascia alquanto in riposo e si filtra. 250 cm.^{3} (corrispondenti ad un gr. di pane) del filtrato si titolano poi con soluzione decinormale di potassa e fenolftaleina per indicatore.

L'acidità si esprime poi in cm.^{3} di K O H normale per 100 di pane secco, oppure in gr. di $H_2 S O_4$, o di acido lattico (1 cm.^{3} di K O H normale = gr. 0.049 di $H_2 S O_4$ o gr. 0.090 di acido lattico).

14. Ricerca delle sostanze minerali estranee. – L'aggiunta di sostanze minerali estranee come ad es. gesso, carbonato di calce, allume, metalli pesanti, ecc., si svela come è indicato a Farine (V. queste n. 12), e così pure la sabbia e il terriccio provenienti da imperfetta pulitura dei grani adoperati.

15. Ricerca delle sostanze aggiunte per pratiche di lavorazione. – Tali sostanze sono aggiunte alla farina durante l'impasto per agevolare la lievitazione della pasta o per dare artificialmente maggior volume al pane. Tra le prime si annoverano ad es. il diamalt e il glicorzo, i quali sono dei preparati a base di maltosio; tra le seconde si annoverano le così dette polveri per panificazione composte generalmente da bicarbonato di soda, acido tartarico o cremor tartaro mescolati con amido o farina di mais.

L'aggiunta di sostanze per agevolare la lievitazione può svelarsi dall'aumento delle sostanze zuccherine nel pane, qualora lo zucchero aggiunto non sia stato del tutto decomposto.

La ricerca delle polveri a base di acido tartarico si fa nel seguente modo: Si trattano circa gr. 20 di pane polverizzato in palloncino da circa 200 cm.^{3} con acqua su bagno maria; si filtra, il liquido si concentra al volume di circa 50 cm.^{3}, si travasa in un imbuto separatore,

si acidifica con acido solforico, si estrae con etere, e sul residuo della soluzione eterea evaporata in capsula di porcellana si fa la ricerca dell'acido tartarico ponendovi qualche cristallino di resorcina, poche gocce di acido solforico concentrato e scaldando fino a comparsa di fumi bianchi. L'apparire di una colorazione rosso violacea dà indizio della presenza di acido tartarico.

***

Un buon *Pane* deve avere odore grato, la sua crosta deve essere di colore bruniccio, lucente, uniforme ed aderente alla mollica. Questa deve essere più o meno bianca (a seconda del grado di abburattamento della farina adoperata), soffice, elastica, porosa, omogenea, senza macchie, di sapore gradevole e punto acida.

Le quantità rispettive *di crosta* e *di mollica* nel pane dipendono dalla sua forma e grandezza; esse oscillano, per la crosta, tra il 22 e il 45%, per la mollica, tra il 78 e il 55%. Lo spessore della crosta è variabile, ed in alcuni pani è molto spessa, p. es., tra 4 e 5 mm. nel pane da munizione.

La *densità* del pane è assai variabile, ed è in rapporto col volume dei pori; essa è piccola nei pani molto porosi, più grande in quelli compatti. In generale un pane è tanto migliore e facilmente digeribile quanto è più leggero e poroso, quindi il pane di buona qualità ha una densità apparente più piccola di quella del pane di qualità scadente.

All'*esame microscopico* non si devono rinvenire nel pane di frumento elementi estranei e tanto meno farine di semi nocivi.

L'*acqua* contenuta nel pane è molto variabile, e tanto maggiore, quanto più grande è il volume del pane. Nel pane ben fatto e ben cotto delle comuni forme commerciali (pani del peso di gr. 250–300) si dovrebbe trovare non più del 30–35% di acqua; un contenuto maggiore non è da ritenersi normale.

Le *ceneri* riferite a 100 p. di pane secco, e diminuite del cloruro di sodio per il pane salato, corrispondono a quelle contenute nelle farine (allo stato secco), che si sono adoperate per la panificazione.

La *cellulosa*, *le sostanze grasse*, *le sostanze azotate*, stanno in relazione con il contenuto in dette sostanze nelle farine adoperate.

L'*acidità* normale del pane è generalmente compresa tra 0.1–0.4%, riferita al pane secco ed espressa in acido solforico.

PASTE ALIMENTARI

Le paste alimentari si fanno generalmente con semolini di grano duro; la loro qualità dipende dal semolino adoperato nella loro preparazione.

L'analisi completa di una pasta comprende le seguenti determinazioni: acqua, ceneri, glutine, azoto, sostanze grasse, cellulosa, idrati di carbonio, acidità. Tutte queste determinazioni si fanno sulla pasta finemente polverizzata con gli stessi metodi già descritti per le farine. Oltre a queste indicate, hanno poi speciale importanza per l'esame delle paste le ricerche seguenti.

1. Caratteri organolettici. – Si osserva l'odore e sapore, se gradevoli, non rancidi, o con accenni a gusto od odore di muffe. Si deve inoltre osservarne il colore: se giallognolo, o biancastro o grigio; l'aspetto esterno: se uniforme o no; l'aspetto della frattura: se vitreo o farinoso. Nella pasta non devono poi riscontrarsi tracce di muffe o di parassiti, sia ad occhio nudo, sia con l'aiuto di una lente.

2. Prova di cottura. – Si cuociono gr. 50 di pasta in 500 cm.^{3} di acqua contenente gr. 2.50 di sale per 20 minuti. Si osserva quindi l'aspetto della pasta cotta, se si è o no spaccata o spappolata e l'aspetto dell'acqua di cottura, se rimane più o meno lattiginosa e dà quantità più o meno grande di sedimento.

3. Esame microscopico. – Si polverizza bene la pasta, la si sospende nell'acqua, ove si lascia digerire per qualche tempo, agitando di tanto in tanto; indi si osserva al microscopio, come è detto per le farine (V. pag. 3).

La farina estranea che più comunemente impiegasi per sofisticare le paste di frumento è quella di grano turco, riconoscibile dai suoi granuli amidacei poligonali. Però i granuli di mais non tutti appaiono così evidenti come nelle farine; molti sono sformati, specialmente quando trattasi di paste fatte con granturco che ha subìto l'azione del calore. Ad ogni modo, se in una pasta è contenuta farina di granoturco, al microscopio si arriverà sempre a scorgere qualche granulo amidaceo di mais conservante la sua forma caratteristica. Per ciò bisogna fare molte osservazioni e delle prove di confronto con pasta al grano turco. La fig. 27 della Tav. V rappresenta un preparato di una pasta di puro frumento; la fig. 28 della Tav. V, rappresenta un preparato di pasta di frumento con mais (V. alla fine del capitolo).

Oltre al grano turco si può trovare nelle paste anche fecola di patate, farina di riso od altre farine, ma raramente.

4. Ricerca e determinazione delle uova nelle paste. – Queste ricerche si fanno sulle paste all'uovo nel modo seguente:

a) Ricerche qualitative. – I saggi organolettici danno già, in gran parte dei casi, un indizio se si è in presenza di paste all'uovo poichè queste hanno sapore caratteristico e colore giallo carico (quando si sia esclusa la colorazione artificiale).

Per la ricerca delle uova si possono poi fare i saggi seguenti:

1. La pasta, macinata finemente, si tratta con etere di petrolio e carbonato ammonico, scaldando con refrigerante a ricadere; poi si filtra e si sbatte l'estratto petrolico con alcool metilico; questo si separa, e si evapora a bagno maria: in presenza di uova si ha un piccolo residuo che ha odore di uova.

2. Si determina la sostanza grassa coi soliti metodi: le paste

all'uovo contengono una maggiore quantità di grassi di quelle senza uova.

3. Sulla sostanza grassa estratta da una sufficiente quantità di pasta (almeno 100 gr.) si determina il numero di iodio: il grasso di una pasta all'uovo ha un numero di iodio più basso di quello del grasso delle paste senza uova, perchè il numero di iodio dell'olio di frumento è superiore a 100, quello dell'olio di uova è circa, 70–80.

Il numero di iodio della sostanza grassa contenuta nelle uova è variabile, diminuendo col tempo, e perciò esso non dà un sicuro indizio della presenza di uova, se non nel caso che si tratti di pasta di recente preparazione. Un elevato numero di iodio fa invece sicuramente concludere sull'assenza di uova.

b) Determinazione quantitativa. – Questa si basa, sia sulla determinazione dell'acido fosforico della lecitina (che nelle paste senza uova è compreso fra 0.02–0.03%, mentre entra in maggiore proporzione nelle paste all'uovo), sia sul dosaggio della colesterina che si rinviene soltanto nelle paste preparate con uova.

1. *Determinazione dell'acido fosforico della lecitina.* – Gr. 35 di pasta, macinata finemente, si estraggono con alcool assoluto in apparecchio Soxhlet, per 12 ore; si evapora l'alcool; il residuo si tratta con 5 cm.^{3} di potassa al 20%, si porta a secco e si incenerisce; sulla cenere si determina l'acido fosforico che si riporta a 100 parti di pasta secca.

Per calcolare ora dalla percentuale di acido fosforico lecitinico il numero delle uova si fa uso della seguente tabella:

Acido fosforico lecitinico % sulla sostanza secca	N° delle uova aggiunte a gr. 500 di farina o semolino	Acido fosforico lecitinico % sulla sostanza secca	N° delle uova aggiunte a gr. 500 di farina o semolino
0.0513	1	0.1744	6
0.0786	2	0.1954	7
0.1044	3	0.2155	8
0.1289	4	0.2348	9
0.1522	5	0.2531	10

I risultati che si ottengono con questo procedimento sono soltanto approssimativi, essendo variabile, per quanto entro determinati limiti, la composizione della farina, del semolino e delle uova e la tabella suindicata essendo basata invece su dei valori medi.

2. *Determinazione della colesterina.* – Gr. 400–500 della pasta polverizzata si estraggono con etere anidro; si distilla l'etere, si saponifica il residuo con potassa alcoolica e si evapora a secco la soluzione

saponosa. Si tratta il residuo dell'evaporazione di nuovo con etere e si filtra la soluzione eterea; la sostanza che resta indietro si tratta con alcool metilico caldo, si filtra la soluzione alcoolica calda, vi si aggiunge il 20% di acqua e si evapora fino a cristallizzazione incipiente. Raffreddando il liquido fino alla temperatura di 0°, cristallizza tutta la colesterina, che si raccoglie su filtro tarato, si lava con alcool metilico al 50%, poi con acqua calda, e si secca a 100° per 2–3 ore fino a peso costante. Dalla quantità di colesterina trovata si può risalire approssimativamente al numero delle uova impiegate nella preparazione del campione, tenendo presente che un uovo contiene da gr. 0.17–0.25 di colesterina.

5. Ricerca delle sostanze coloranti estranee. – Le paste alimentari sono generalmente tinte in giallo più o meno carico, a seconda cioè che si voglia rinforzare soltanto il colore naturale dei semolini, oppure si voglia dare il colore caratteristico delle paste all'uovo. Le sostanze che più si impiegano attualmente a tale scopo sono dei colori organici artificiali e lo zafferano.

La ricerca delle materie coloranti artificiali si fa, allo scopo di constatare se una pasta fu colorata artificialmente, ma sopratutto per stabilire se nella colorazione furono impiegati colori proibiti dalle vigenti disposizioni sanitarie italiane (1), e cioè l'acido picrico, il giallo Vittoria, il giallo Martius e il giallo metanile. Questa ricerca si fa come appresso è indicato, seguendo le indicazioni di Possetto (2).

A 250 cm.³ di acqua bollente contenuti in una capsula di porcellana si aggiungono dapprima 20 cm³. di alcool a 95° e 2 cm.³ di ammoniaca al 10%, e subito dopo 30 gr. di pasta. Dopo 5 minuti di ebollizione e allorchè si giudica che il liquido è sufficientemente colorato, si aggiunge acqua fredda, onde far depositare la pasta sul fondo del recipiente. Si decanta il liquido in un'altra capsula, si acidula leggermente con acido cloridrico al 10%, si aggiunge una matassina di lana sgrassata (½ gr.) e si fa bollire per 10 minuti. Dopo questo tempo, si toglie la matassina dal bagno e si lava ripetutamente con acqua; se essa resta colorata in giallo vuol dire che la pasta è colorata con un colore derivato dal catrame.

Volendo poi stabilire se trattisi di uno dei colori proibiti sopra nominati si fa bollire la lana colorata per cinque minuti in un bicchiere con 50 cm.³ di acqua leggermente alcalinizzata con ammoniaca; con questo trattamento il colore passa in soluzione e su questa si fanno i saggi indicati nella tabella III data da Possetto. (V. pag. seguente).

(1) *R. Decreto 24 Marzo*, n. 101, del 1895.

(2) G. Possetto: *Giorn. farmacia e chimica ecc.*, 1914, pag. 390.

TABELLA III. **Ricerca sistematica dei colori gialli organici artificiali nelle paste.**

La soluzione acquosa della materia colorante gialla trattata con acido cloridrico, indi con cloruro stannoso si decolora o no.

Se non si ha decolorazione sono da escludersi i quattro colori gialli nocivi.

Se si ha decolorazione o riduzione si tenta la riossidazione con qualche goccia di cloruro ferrico. Se il soluto scolorato riprende la sua tinta primitiva sono da escludersi del pari i quattro colori gialli nocivi; se invece la tinta primitiva non ricompare il colore trovato (se giallo) non può che appartenere ad una di queste due categorie: *A*) Nitrocoloranti – *B*) Azocoloranti.

A) *Nitrocoloranti:*

Materie coloranti gialle od aranciate solubili in acqua senza fluorescenza. La soluzione acquosa si scolora o precipita con acido cloridrico, resta invece inalterata con potassa. Ridotta a dolce calore con poco acido cloridrico e cloruro stannoso dà nitroamidi, composti incolori che passano al rosso cogli alcali (nitrofenoli). Le nitroamine si colorano già direttamente in rosso per riduzione.

La soluzione acquosa della materia colorante acidulata con acido acetico ed estratta con etere dà:

- Soluzione eterea gialla suscettibile di cedere all'ammoniaca il colore
  - ↓ Nitrofenoli non solfonati: (Acido picrico - Giallo Vittoria - Giallo Martius)
  - La soluzione acquosa della materia colorante trattata con:
    - Acido cloridrico a freddo
      - ↓ Si scolora poco senza precipitare
    - Cianuro di potassio solido per 5 m' su b. m. bollente
      - ↓ Coloraz. rosso bruna
      - ↓ *Acido picrico*
      - Scolorasi molto con precipitato bianco-giallognolo
      - Color. rosso-aranciata (con aggiunta di acido acetico, gialla)
      - ↓ *Giallo Vittoria*
      - Si scolora quasi totalmente con precipitato bianco-giallognolo
      - Colorazione giallo-ranciata (con aggiunta di acido acetico, verde bleu)
      - ↓ *Giallo Martius*
- Soluzione eterea gialla incapace di cedere all'ammoniaca il colore
  - ↓ *Nitroamine* (Es. Aurantia)
- Soluzione eterea incolora che nulla cede all'ammoniaca
  - ↓ *Nitrofenoli solfonati* (Es. Giallo naftol *S*)

B) *Azocoloranti:*

Materie coloranti a colori variabili per lo più solubili in acqua – Tingono direttamente seta e lana.

Si constata: Se la soluzione acquosa del colore è giallo aranciata.

Se trattata con acido cloridrico assume la tinta rosso-fucsina.

Se evaporata a secco e ripresa con acido solforico concentrato si colora in violetto.

Se diluendo il soluto solforico il violetto passa al rosso fucsinico.

Se tinge in bagno acido la lana.

↓ *Giallo di metanile.*

6. Sostanze minerali estranee. – Devesi ricercare nelle paste alimentari i metalli pesanti (rame, piombo, zinco, ecc.), e l'allume, che talvolta aggiungesi, insieme a bicarbonato sodico, per impedire l'inacidimento delle paste (V. Farine n. 12 a pag. 17).

***

Una *buona pasta* deve avere odore e sapore gradevoli, (non mai di muffa o di rancido), colore giallognolo, aspetto esterno uniforme, aspetto della frattura vitreo; deve inoltre resistere alla frattura e alla pressione delle dita ed essere in stato di perfetta conservazione.

Alla *prova di cottura* deve resistere non meno di venti minuti, senza spaccarsi, nè disfarsi, e lasciare nell'acqua di cottura soltanto un leggiero sedimento farinoso.

Il contenuto in *acqua* non deve sorpassare il 13–14%.

La percentuale di *ceneri* è in corrispondenza con quella dei semolini con cui le paste furono preparate. Le paste di I^a^ qualità hanno generalmente un contenuto in ceneri al disotto del 0.70%; quelle di II^a^ qualità ne contengono fino all'1%; le paste scure, preparate con bassi semolini, un contenuto superiore all'1%.

Le *sostanze grasse*, la *cellulosa*, le *sostanze azotate*, gli *zuccheri* e l'*amido* sono parimenti in rapporto con la quantità rispettiva di questi componenti contenuti nei semolini adoperati.

L'*acidità* delle paste di I^a^ qualità non deve, di regola, soprassare il 0.10% espressa in acido lattico, corrispondente a 0.054%, espressa in acido solforico; quella delle paste di II^a^ qualità può arrivare anche sino al 0.30% espressa in acido lattico, corrispondente a 0.16% di acido solforico.

Il *glutine* che si ricava dalle buone paste deve essere bianco-giallognolo o bigio chiaro, di aspetto liscio, di odore buono, tenace ed elastico e non presentare difficoltà nell'estrazione. È però da avvertire che a volte la sua estrazione riesce difficile a causa di particolari condizioni di lavorazione delle paste (1).

Le *Paste glutinate*, destinate specialmente all'alimentazione dei diabetici, si differenziano da quelle comuni per il loro maggior contenuto in glutine, e rispettivamente in sostanze azotate, e pertanto la determinazione quantitativa di questi componenti è sufficiente per la loro caratterizzazione. Secondo le vigenti disposizioni le paste glutinate devono contenere non meno del 25% di sostanze azotate (4% di azoto totale) (2).

AMIDI E FECOLE

La sostanza amidacea che si ricava dai cereali, dai semi di leguminose e da altri semi, chiamasi comunemente *Amido*: la sostanza amidacea delle patate e di altri tuberi, e di alcune radici, prende il nome di *Fecola*. Gli amidi e le fecole si differenziano soltanto per la forma dei

(1) A. Cutolo: Il glutine nelle paste alimentari (*Boll. della Società dei Naturalisti in Napoli*, Vol. XXX, Serie II, Vol. X, Anno XXXI, 1917, Atti pag. 130).

(2) *Bollettino dei Consumi* (Pubblicazione settimanale del Ministero per gli approvvigionamenti e i consumi alimentari), n. 74, del 15 agosto 1918.

loro granuli, epperciò si tratta in questo articolo, tanto degli uni, come delle altre.

Gli amidi più usati sono quelli di frumento, di granoturco, di riso; le fecole più comuni sono quelle di patate, di batata, di sago, di manioca, di maranta.

L'analisi degli amidi e delle fecole (specialmente degli amidi di frumento, di grano turco, di riso, e della fecola di patate), si fa al principale scopo di riconoscerne la purezza, cioè se siano stati più o meno completamente privati delle altre sostanze che accompagnano l'amido nei semi, nei tuberi, nelle radici, come sostanze azotate, sostanze legnose, sali minerali, ecc.

A tal uopo si fanno specialmente le seguenti ricerche e determinazioni.

1. Esame microscopico. – Serve a riconoscere la natura di un amido o fecola. I caratteri dei granuli di amido dei cereali, delle leguminose e dei fecolacei più comuni sono descritti a Farine (V. queste pag. 8).

2. Determinazione dell'acqua. – 10 gr. di amido o fecola si pongono in una capsula metallica piatta del diametro di circa 75–85 mm. Si scaldano in stufa ad aria, dapprima per un'ora a 40°–50°, poi si aumenta la temperatura in modo che in mezz'ora salga a 120°, e si lascia il prodotto nella stufa per altre 4 ore. Si lascia raffreddare entro essicatore e si pesa. La perdita di peso, moltiplicata per 10, dà l'acqua per cento d'amido.

3. Determinazione delle ceneri. – 10 gr. di amido si carbonizzano a fuoco diretto, indi si inceneriscono in muffola al rosso scuro.

Se il contenuto in ceneri supera i limiti riportati in fondo a questo articolo si è in presenza di un prodotto scadente, oppure adulterato con sostanze minerali come gesso, creta, talco, ecc., che si possono riconoscere mediante l'analisi qualitativa delle ceneri.

4. Ricerca e determinazione dell'acidità. – Qualitativamente. Si riconosce se un amido è acido trattandone una piccola porzione, compressa leggermente mediante una superficie piana, con 1–3 gocce di tintura di tornasole diluita sino a colore granata. Se si produce una colorazione bleu o violetta-scura l'amido è esente da acidità; una colorazione rosso-vinosa dà indizio di acidità; una colorazione rosso-mattone denota marcata acidità.

Quantitativamente. – L'acidità si determina nel seguente modo: Si impastano 25 gr. di prodotto con 30 cm.^{3} di acqua, e si titolano agitando con soluzione N/10 di soda, finchè una goccia del liquido che tiene in sospensione l'amido, portata su carta da filtro piegata più volte in modo da assorbire l'acqua, non si colori più in rosso con la tintura

di tornasole. Dai cm.^{3} di soda impiegati, moltiplicati per 4, si ha l'acidità % di amido, espressa in cm.^{3} di soda N/10.

5. Determinazione dell'azoto. – Si determina quantitativamente come nelle farine (V. pag. 26). La presenza di glutine si svela qualitativamente dalla schiuma abbondante e persistente che si forma scaldando all'ebollizione 1 gr. di amido con 180 cm.^{3} di acqua e agitando. Essa dimostra che l'amido è proveniente da cereali.

6. Determinazione della cellulosa. – Si determina come nelle farine (V. pag. 20).

7. Ricerca delle impurezze. – Negli amidi e fecole commerciali trovansi talvolta sostanze minerali estranee come ad es. sabbia, gesso, creta, barite, allumina, ecc., ed inoltre vi si rinvengono corpi estranei organici come ad es. frammenti di crusca, avanzi di pellicole di patate, di funghi, di alghe, filamenti di sacchi d'imballaggio, grumetti di amido abbrustoliti, ecc.

La presenza di *sostanze minerali* estranee si svela qualitativamente nel seguente modo: In un tubo da saggio si agitano 4–5 gr. della sostanza in polvere con cloroformio e si lascia in riposo; se sono presenti dette sostanze queste si raccolgono sul fondo del tubo, mentre l'amido galleggia alla superficie del liquido. Esse poi si identificano e dosano nelle ceneri del prodotto coi soliti processi analitici.

I *corpi estranei organici* si scorgono bene quando si stenda l'amido sopra un foglio di carta, se ne renda liscia la superficie mediante una lastrina di vetro, e poi si guardi attentamente ad occhio nudo o meglio con una lente; le varie impurezze suddette appaiono come macchiette o punti neri o bruni o variamente colorati sulla superficie bianca dell'amido. Questi punti o macchiette si possono contare, quando si schiacci un campione di amido con un vetrino di superficie nota, per es. con un vetrino porta oggetti da microscopio, e si noti il numero di punti compresi sotto il vetrino o sotto una parte del medesimo, indi si agiti bene l'amido e si ripeta la numerazione delle macchiette. La media delle macchiette contate in più osservazioni (almeno 5), si rapporta ad dm.^{2}.

8. Ricerca della destrina. – Si agita una certa quantità del prodotto con acqua, a freddo, e si filtra; in presenza di destrina il liquido filtrato avrà potere rotatorio destrogiro e si colorerà in rossastro con soluzione di iodio nell'ioduro di potassio.

9. Prova della salda. – Un amido è tanto migliore quanto più facilmente dà, con l'acqua, una salda o colla omogenea e consistente. Praticamente si può provare questo carattere col metodo seguente.

Gr. 4 di amido si spappolano bene con 50 cm.^{3} di acqua in una capsula di porcellana e quindi si scalda *direttamente* su un becco Bunsen agitando con una bacchettina di vetro. Allorchè la salda diviene tra-

sparente e comincia a schiumeggiare, si allontana la fiamma, si agita ancora qualche tempo e si lascia raffreddare. La durata della cottura non deve essere superiore a un minuto. Dopo raffreddamento devesi avere una salda omogenea, che non scorra quando si inclini la capsula (1).

10. Prove tecniche. – Nei riguardi dell'applicazione dell'amido all'appretto dei tessuti può essere richiesto un saggio pratico di apparecchiatura, che si esegue trattando coll'amido in esame, dei tessuti tinti con colori sensibili (benzopurpurina, rosso turco, nero di campeggio) o dei tessuti candeggiati, su di una macchina ad apparecchiare. Si esamina al tatto il tessuto apparecchiato ed asciugato, se ne osserva il cambiamento di colore, e l'aspetto complessivo in confronto ad uno stesso tessuto apparecchiato con amidi tipo.

Tale saggio si esegue generalmente in officina od in speciali laboratori.

*
* *

Gli *Amidi* e *Fecole* del commercio contengono quantità variabili di *acqua:* il contenuto normale nelle fecole deve essere del 16-18%, negli amidi di frumento del 14–16%; (è tollerabile anche una percentuale del 18–20%). Il così detto *Amido* o *Fecola verde*, che è un prodotto di fabbricazione non ancora disseccato, contiene di solito da 48 a 53% di acqua.

Le *ceneri* che lasciano alla combustione gli amidi e le fecole di prima qualità devono essere inferiori al 0.5% (le marche più fine ne lasciano 0.05–0.3%); gli amidi inferiori ne lasciano un po' di più, ma generalmente meno dell'1%.

L'*acidità* espressa in cm³. di soda decinormale fa ritenere l'amido

debolmente acido se consuma	per	100 gr.	sino a	5 cm.³	di Na OH, N/10
acido	»	»	»	8 cm.³	»
fortemente acido	»	»	sopra	8 cm.³	»

L'*azoto* contenuto negli amidi comuni può arrivare sino a 0.7% (sostanza secca); gli amidi fini non devono contenere azoto o soltanto in piccolissima quantità (non più di 0.15%).

La *cellulosa* non deve trovarsi negli amidi fini che in tracce, al massimo fino al 0.3%.

Il numero di *macchiette* (impurezze) negli amidi fini oscilla da 15 a 28 per dm.², negli amidi ordinari da 145 a 148, negli amidi scadenti da 700 a 800. Ne devono possibilmente contenere poche, od esserne privi, gli amidi destinati alla fabbricazione di carte bianche fini e all'appretto di tessuti bianchi od a tinte chiare.

---

(1) G. Panizzon e A. Koller: *Prodotti chimici per tintoria*, pag. 402, Milano, 1913 (Traduz. dell'opera di P. Heermann).

DESTRINA

È il prodotto che si ottiene dalla trasformazione dell'amido per mezzo del calore o per azione di acidi diluiti o della diastasi. Si prepara principalmente colla fecola di patate, coll'amido di frumento o di granoturco, ed anche con amido di riso o con fecole esotiche. In commercio trovansi molte varietà di destrine, dipendenti dal modo di preparazione, e che portano nomi svariati. Se ne trova in polvere fina, di colore bianco, bianco sporco, giallognolo, biondo-bruno; in granuli, aventi aspetto simile alla gomma arabica; in soluzione, sotto forma di siroppo spesso, più o meno colorato od opaco. In generale, la destrina ha odore e sapore speciale, specialmente rimarcabili in quella in polvere; è solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool; la sua soluzione possiede un forte potere rotatorio destrogiro ($[\alpha]_D = 123^0$ a 225^0, generalmente intorno a 200^0); con l'iodio si colora in azzurro violetto sino a bruno-rosso secondo la varietà (la colorazione osservasi versandovi sopra goccia a goccia la soluzione iodica; se si agita, dopo aggiunte le prime gocce, la colorazione sparisce).

L'analisi delle destrine commerciali si fa allo scopo di constatarne la purezza ed il valore per i diversi usi industriali, e comprende le seguenti ricerche:

1. Caratteri organolettici. – Sono da osservarsi il colore, l'odore, il sapore. Le destrine bianche, bionde o gialle sono, per lo più, preparate per mezzo degli acidi (quelle preparate con l'acido cloridrico tendono piuttosto al rossiccio, mentre quelle preparate con l'acido nitrico tendono al grigio); le destrine brune sono quelle ottenute per torrefazione diretta senza acidi.

Le destrine che hanno riflesso brillante sono le migliori, provenienti da buona fecola di patate; quelle opache provengono generalmente da amido di frumento o di granturco.

Bisogna osservare, inoltre, se il colore è omogeneo o se si notano macchie o punti bruni, indizio di preparazione difettosa oppure di materie prime scadenti.

L'odore è poco marcato nella destrina secca, ma si fa ben manifesto e caratteristico se la si umetta con acqua. Si deve notare se sviluppasi odore di muffa.

Il sapore più o meno acidulo o più o meno dolciastro dinota la presenza di acidi o di sostanze zuccherine.

2. Esame microscopico. – La destrina preparata per torrefazione conserva ancora sufficientemente la struttura dell'amido da cui de-

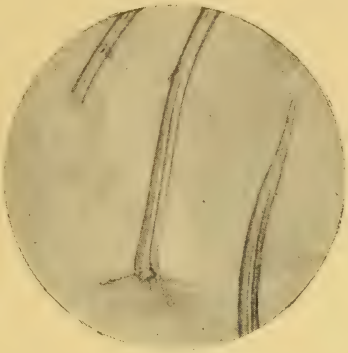

Fig. 1. - Peli di frumento.

Fig. 2. - Peli di segale.

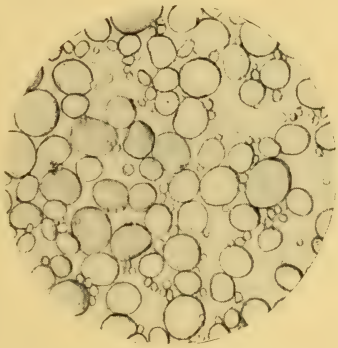

Fig. 3. - Amido di frumento.

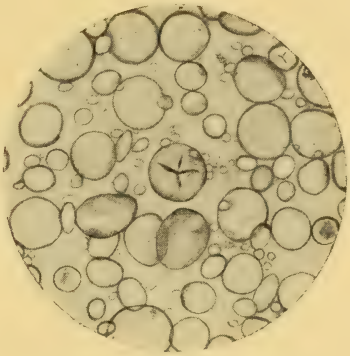

Fig. 4. - Amido di frumento.

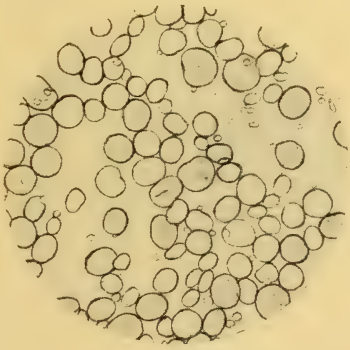

Fig. 5. - Amido di orzo.

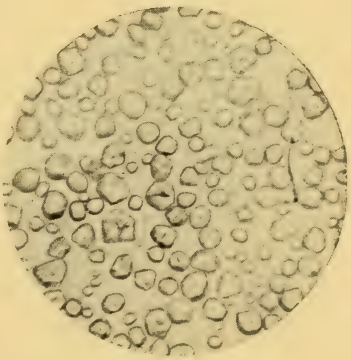

Fig. 6. - Amido di grano-turco.

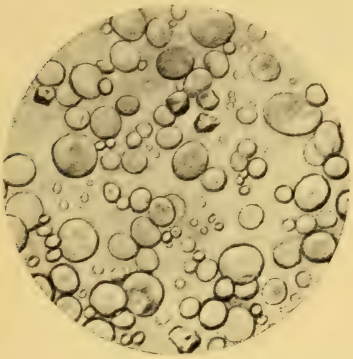

Fig. 7. - Miscuglio di amidi di frumento e grano turco.

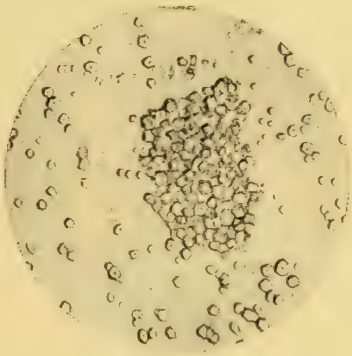

Fig. 8. - Amido di grano saraceno.

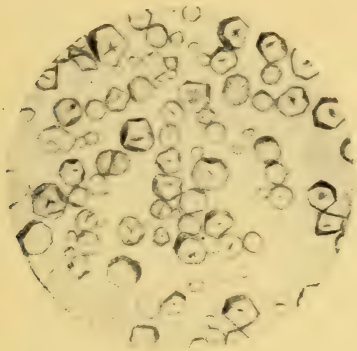

Fig. 9. - Amido di durra.

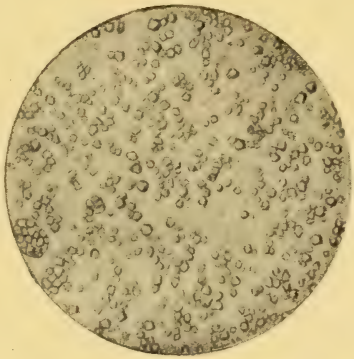

Fig. 10. - Amido di riso.

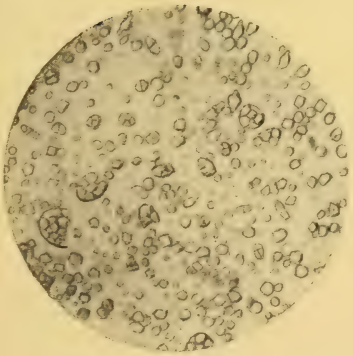

Fig. 11. - Amido di avena.

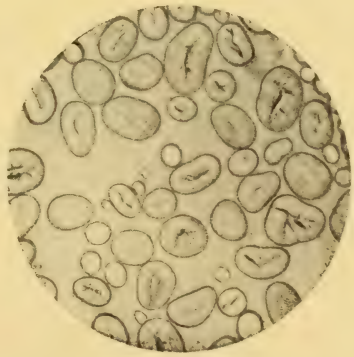

Fig. 12. - Amido di fagiuoli.

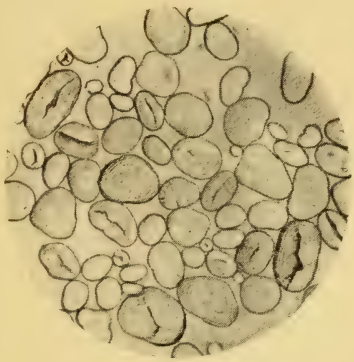

Fig. 13. - Amido di fave.

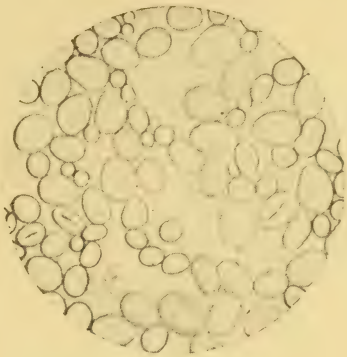

Fig. 14. - Amido di ceci.

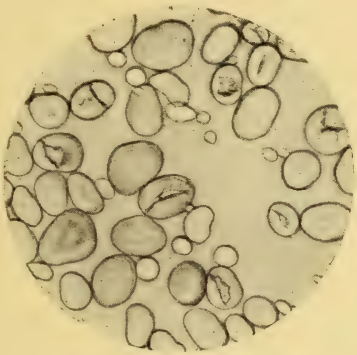

Fig. 15. - Amido di piselli.

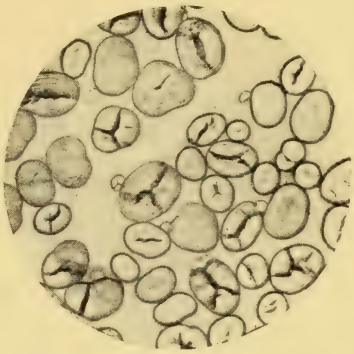

Fig. 16. - Amido di lenticchie.

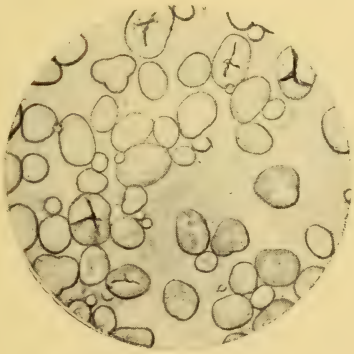

Fig. 17. - Amido di veccie.

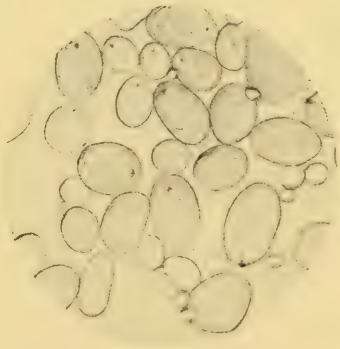

Fig. 18. - Fecola di patate.

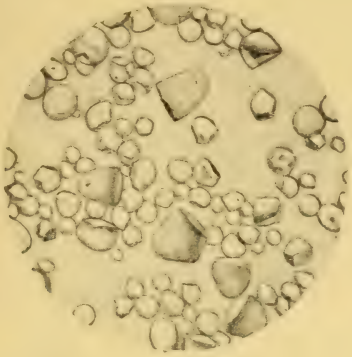

Fig. 19. - Fecola di batata.

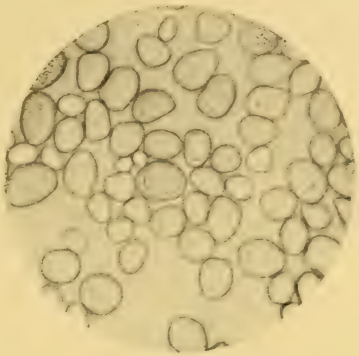

Fig. 20. - Fecola di maranta.

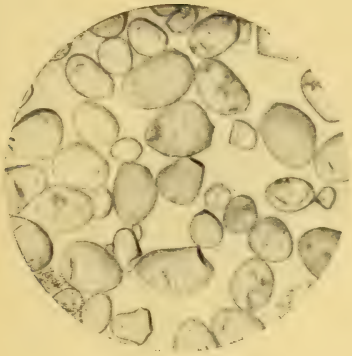

Fig. 21. - Fecola di sago.

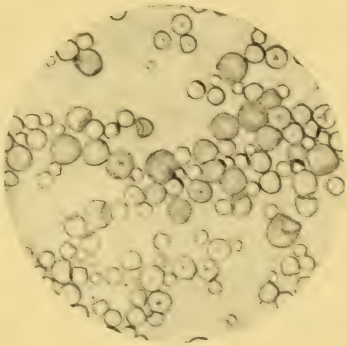

Fig. 22. - Fecola di manioca.

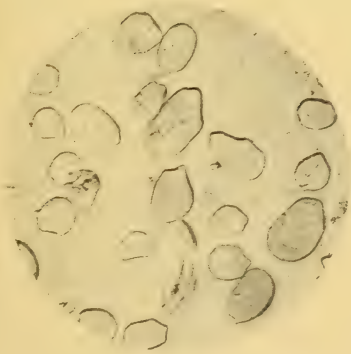

Fig. 23. - Fecola di curcuma.

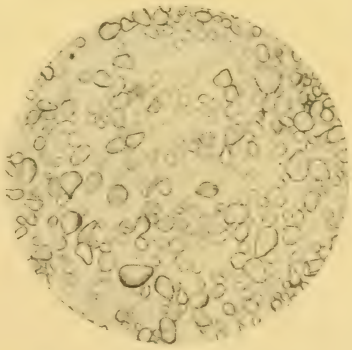

Fig. 24. - Amido di castagne.

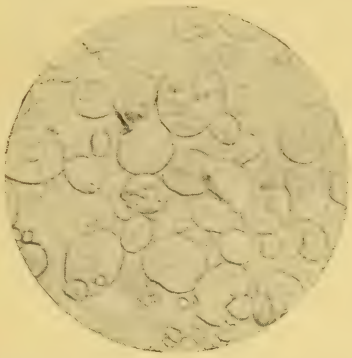

Fig. 25. - Amido di un pane da munizione di frumento.

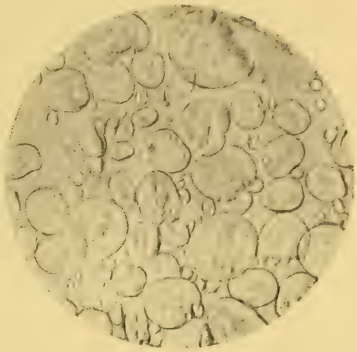

Fig. 26. - Amido di un panino di lusso di frumento.

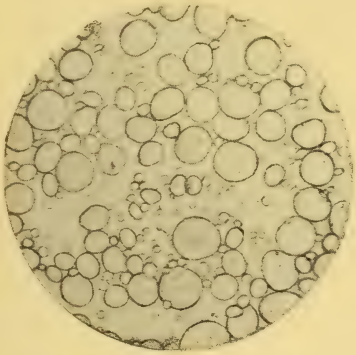

Fig. 27.
Amido della pasta di frumento.

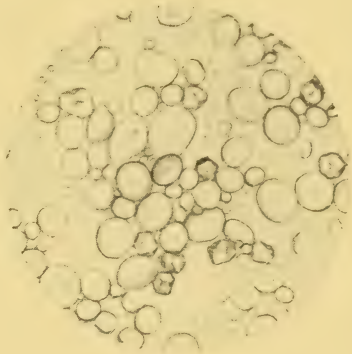

Fig. 28. - Amidi della pasta di frumento e granoturco.

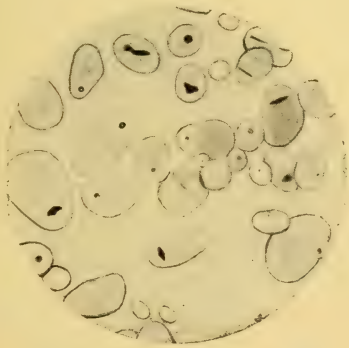

Fig. 29. - Destrina di amido di patate.

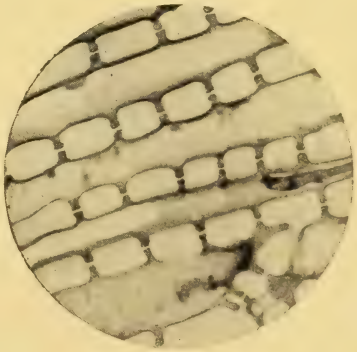

Fig. 30. - Corozo.

riva, perciò l'esame microscopico, purchè fatto in preparati con olio o glicerina, ma non con acqua, serve a dimostrarne l'origine (V. la fig. 29 della Tav. V).

3. Determinazione dell'acqua. – Grammi 10 di sostanza si lasciano in una stufa a 105° per 4 ore, e poi si ripesano. La perdita di peso rappresenta l'acqua contenuta nei 10 gr. di destrina.

4. Determinazione dell'acidità. – Gr. 100 di destrina si trattano con circa 800 cm.³ di acqua bollente, e, dopo raffreddamento, si titola con alcali normale, in presenza di fenolftaleina, oppure alla tocca con cartine di tornasole se si hanno soluzioni colorate. L'acidità si esprime in cm.³ di alcali normale per 100 gr. di sostanza.

5. Determinazione delle ceneri. – Gr. 10 di sostanza si incenerisconо in una capsula di platino, aggiungendo alle ultime tracce di carbone nitrato di ammonio, si calcina nuovamente, e si pesa il residuo. Questo poi si tratta con acido cloridrico, e se rimane un residuo insolubile (sabbia), lo si lava bene con acqua, poi si calcina e si pesa. Si ha così il peso della sabbia.

6. Determinazione della parte solubile e insolubile nell'acqua fredda. – Per determinare la *parte solubile* in acqua fredda si trattano gr. 30 di sostanza con 300 cm.³ di acqua distillata a 17°.5; si agita bene sino a sparizione completa dei grumi; si filtra, e si porta 5 cm.³ del filtrato, entro una capsula tarata, nella quale poi si evaporano a secco. Il residuo si mantiene in stufa a 105° per 4 ore indi si pesa; il peso ottenuto moltiplicato per 200 dà la percentuale di parte solubile.

La *parte insolubile* si calcola per differenza tra la sostanza primitiva e la parte solubile.

Le destrine bianche sono le meno solubili nell'acqua fredda. La parte insolubile nell'acqua fredda è costituita da amido solubile e da quantità più o meno notevoli di impurezze organiche (cellulosa, glutine, ecc.) o minerali (sabbia).

7. Determinazione della parte solubile ed insolubile nell'acqua calda. – La *parte insolubile* si determina prendendo qualche grammo di destrina e facendola bollire con acqua distillata; la parte indisciolta si raccoglie su filtro tarato, si lava bene con acqua, poi si secca a 105° e si pesa. La *parte solubile* si calcola per differenza.

Generalmente le destrine sono quasi completamente solubili nell'acqua calda; la parte insolubile non è costituita che da poche impurezze organiche (cellulosa, glutine) e da poca sabbia. Qualche volta però possono contenere dell'amido non trasformato, proveniente da difetto di fabbricazione od aggiunto a bella posta, ed allora questo si troverà nel residuo insolubile nell'acqua calda.

8. Determinazione della destrina. – Il contenuto in destrina si può determinare per via indiretta e diretta:

a) Per via indiretta. – In una parte aliquota della soluzione acquosa, preparata a freddo, come è indicato al n. 6, si determinano le sostanze riducenti (V. avanti al n. 10); in un'altra porzione si determinano le ceneri; quindi, deducendo dalla percentuale di sostanza solubile nell'acqua fredda, la percentuale di sostanze riducenti e quella di ceneri solubili, si ha, indirettamente, la percentuale di destrina pura contenuta nella destrina in esame.

b) Per via diretta. – Questo metodo si basa sulla solubilità della destrina in alcool diluito e sulla sua insolubilità in alcool concentrato. La soluzione acquosa, fatta a freddo, di una quantità pesata di destrina si evapora a consistenza siropposa, indi si mescola con 10 volte il suo volume di alcool a 90°; la destrina precipitata si raccoglie su filtro, si lava con alcool a 90° e si secca. Gr. 1 di questa destrina si scioglie in 10 cm.^{3} di acqua e alla soluzione si aggiungono 30 cm.^{3} di alcool a 56°, 4 gocce di soluzione di percloruro di ferro al 26%, e circa gr. 0.5 di creta in polvere; si agita bene il tutto, si filtra, si lava la parte insolubile con alcool a 56°, e al liquido filtrato, che tiene in soluzione la destrina pura, si aggiunge alcool a 96° in quantità sufficiente per precipitare tutta la destrina. Dopo 24 ore si decanta l'alcool, si scioglie in poca acqua la destrina rimasta indietro, si evapora la soluzione acquosa in una capsula tarata, si secca il residuo a 105° e si pesa. Si ha così la destrina pura, che si rapporta, col calcolo, a 100 p. della destrina in esame.

9. Determinazione dell'amido. – Le destrine contengono, di solito, solo amido solubile, cioè amido solubile nell'acqua calda ma insolubile nell'acqua fredda; per ciò si può dedurre il contenuto in amido (solubile) semplicemente dalla differenza fra la quantità di sostanza solubile nell'acqua fredda e quella di sostanza solubile nell'acqua calda. Se una destrina contiene anche amido non trasformato, e quindi insolubile a caldo, questo si troverà nel residuo insolubile nell'acqua calda (V. al n. 7), nel quale lo si potrà dosare trasformandolo in zucchero (Vedi Farine n. 16, pag. 22).

La presenza di amido non trasformato si può anche constatare trattando la destrina con una soluzione concentrata di potassa caustica, con la quale si ottiene una soluzione limpida, se la destrina contiene solo amido solubile, e una specie di salda, se contiene anche amido non modificato.

10. Determinazione degli zuccheri – Si eseguisce in una porzione della soluzione acquosa della destrina, fatta a freddo, col liquido di Fehling, seguendo le consuete prescrizioni (V. Cap. Zuccheri).

Il contenuto in zuccheri (destrosio, maltosio) nelle destrine non si può stabilire che approssimativamente, perchè le destrine contengono sempre una serie di prodotti intermediari fra la destrina e gli zuccheri, che hanno anch'essi potere riducente sul liquido di Fehling; epperò l'analisi non può dare il vero contenuto in destrosio o maltosio, ma soltanto in sostanze riducenti, che, per comodità, si possono esprimere in destrosio.

11. Determinazione della consistenza e della stabilità della soluzione concentrata. – Grammi 30 di destrina si fanno bollire con 30 cm³. di acqua, in una capsula di porcellana, a fuoco diretto, agitando continuamente sino a perfetta omogeneità. Dopo raffreddamento, si osserva la consistenza della soluzione, e dopo alcuni giorni, si osserva se la massa è rimasta pastosa oppure si è seccata. È bene fare il saggio di confronto con destrine tipiche.

Per l'apparecchiatura dei tessuti e gli usi di tintoria sono preferibili quelle destrine, la cui soluzione rimane pastosa più a lungo.

12. Determinazione della vischiosità. – Si può fare tanto sulla soluzione a freddo che su quella a caldo. Nel primo caso, gr. 100 di destrina si agitano con 500 cm.³ di acqua distillata a 17°.5, sino a che tutta la parte solubile sia passata in soluzione; poi si filtra per filtro secco ed il liquido filtrato si prova al vischiosimetro di Engler (V. Olii pesanti a pag. 633 del Vol. I.). Nel secondo caso, 100 gr. di destrina si scaldano con 500 cm.³ d'acqua sino a disssoluzione completa, e, dopo raffreddamento, si misura la vischiosità della soluzione con lo stesso vischiosimetro. La vischiosità della destrina in esame va paragonata con quella di una soluzione di destrina tipo fatta nelle stesse condizioni.

13. Ricerca del cloro. – Si può fare sulla soluzione acquosa, per mezzo dei soliti reattivi, per esempio con una cartina imbevuta di ioduro di potassio. Una goccia della soluzione, deposta sopra tale cartina, la colorerà in violaceo o rossastro, se la destrina conteneva cloro libero.

La presenza del cloro libero, o dell'acido ipocloroso, nelle destrine, può dipendere dall'impiego di amido imbianchito col cloro o dal modo di preparazione della destrina, per mezzo del cloro.

14. Ricerca del glutine. – 1 p. di destrina si impasta con 1 p. di acqua a 60°; poi si diluisce con 5 p. di acqua alla stessa temperatura, e si lascia in riposo per 24 ore. In presenza di glutine si osserva un deposito glutinoso al fondo del vaso.

Trovansi quantità notevoli di glutine torrefatto nelle destrine preparate mediante l'azione del calore con amido di frumento scadente. Talvolta il glutine vi si trova sotto forma di piccoli grumi duri.

15. Prova tecnica. – Nei riguardi dell'impiego della destrina per tintoria e stamperia dei tessuti può essere richiesto un saggio pratico, che si può fare nel modo seguente (1).

Si applica sopra un pezzo di pura lana, perfettamente bianca, la miscela sotto indicata, si vaporizza, si lava, si asciuga, e si osserva il colore della tinta.

Soluzione ammoniacale di cocciniglia contenente gr. 30 di cocciniglia per litro	Litri	1
Allume in polvere	gr.	24
Acido ossalico	»	10
Destrina	»	375

* * *

Una *buona destrina* deve essere di colore omogeneo senza macchie o punti neri, con l'odore suo proprio caratteristico ma non di muffa; deve essere solubile interamente in acqua; essa non deve colorarsi in azzurro con la tintura di jodio, e non deve dare dopo breve tempo una sensibile riduzione del reattivo di Fehling, non deve contenere glutine, in quantità apprezzabile, nè cloro libero.

L'*acqua* delle destrine commerciali in polvere varia ordinariamente da 8 a 12%. Soltanto le destrine preparate molto di recente possono contenere più di 8% d'acqua. Un contenuto in acqua superiore a 12% devesi ritenere come anormale.

L'*acidità* delle destrine commerciali non deve sorpassare i 5 cm.^{3} di alcali normale.

Le *buone destrine*, di prima qualità, devono lasciare alla combustione non più di 0.5% di *ceneri*, di cui non più di 0.2 di sabbia; le destrine comuni non devono contenere più di 0.8–1% di ceneri. Un più elevato contenuto in ceneri e in sabbia indica che la destrina è di qualità secondaria, oppure fu preparata con amidi scadenti, o fu sofisticata con sostanze minerali (caso raro).

Le buone destrine per stamperia devono dare sulla lana, alla prova tecnica (Saggio n. 15-*a*) una tinta di un bel rosa priva affatto di tonalità verso il giallastro, e col saggio 15-*b*, sul cotone una tinta rosa vivace.

(1) A. Bolis: *Ind. tessile e tintoria*, 1903, pag. 117.

Capitolo II.

ZUCCHERI
E PRODOTTI CHE NE CONTENGONO

Gli zuccheri che possono trovarsi nei prodotti commerciali sono principalmente il saccarosio, lo zucchero invertito, il glucosio, il levulosio, e, meno frequentemente, il maltosio, il lattosio, il raffinosio.

I metodi che si seguono per la determinazione di questi zuccheri nei prodotti che li contengono sono uguali in molti casi, e perciò sono esposti qui di seguito nella prima parte (*Metodi generali*). Nella seconda parte (*Parte speciale*) si daranno poi le indicazioni e i metodi speciali riguardanti ciascun prodotto zuccherino in particolare.

METODI GENERALI

I metodi generali per la determinazione degli zuccheri sono principalmente quattro. Il primo è il *Metodo areometrico*, che si basa sulla relazione fra la concentrazione delle soluzioni zuccherine e il loro peso specifico. Il secondo è il *Metodo rifrattometrico*, basato sulla relazione fra indice di rifrazione e concentrazione delle soluzioni di zucchero. Il terzo è il *Metodo polarimetrico*, fondato sul potere rotatorio per la luce polarizzata, che i diversi zuccheri possiedono in grado maggiore o minore. Il quarto è il *Metodo chimico*, che si fonda sul potere riducente che alcuni zuccheri esercitano sulle soluzioni alcaline di rame.

Si descriveranno ora dettagliatamente questi metodi in quanto servono alla determinazione dei singoli zuccheri (1), e quindi si tratterà della loro applicazione all'analisi delle mescolanze di più zuccheri.

(1) È da avvertire che spesso il metodo areometrico e quello rifrattometrico si applicano per determinare, in liquidi contenenti zuccheri, le sostanze solide complessive (sostanza secca, estratto), considerate come se fossero interamente formate da zucchero. Naturalmente in tali casi i risultati hanno un carattere puramente convenzionale.

I. Metodo areometrico.

1. Determinazione del peso specifico. – Il peso specifico delle soluzioni zuccherine si determina, alla temperatura stabilita come normale, con uno dei soliti metodi per la determinazione del peso specifico dei liquidi, vale a dire coi densimetri, colla bilancia di Westphal o coi picnometri (V. a Spiriti e liquori). In quanto si riferisce all'uso dei densimetri, è da ricordare che le letture si fanno generalmente tenendo l'occhio al livello della superficie piana del liquido, e non già della parte superiore del menisco od orlo capillare che esso forma intorno al cannello dello strumento; soltanto per liquidi molto scuri, come certi sughi di barbabietola, si costruiscono talvolta anche dei densimetri graduati in modo da doversi leggere al livello della sommità del menisco. Riguardo alla bilancia di Westphal, è da avvertire che essa dà risultati poco sicuri nel caso di soluzioni molto dense, la cui vischiosità ne ostacola le oscillazioni. Il metodo picnometrico infine è più lungo, ma più esatto, e si applica specialmente per determinazioni di controllo, ovvero quando si hanno disponibili soltanto piccole quantità di liquido.

In seguito alle decisioni dei Congressi internazionali di Chimica applicata, tra i quali quello di Parigi (1900), e della Commissione internazionale pei metodi unitari di analisi degli zuccheri, il peso specifico delle soluzioni zuccherine dovrebbe determinarsi a 20° C., riferendolo all'acqua a 4° C. (p. sp. a 20°/4°), cioè dovrebbe indicare il peso di 1 cm.³ *vero* di soluzione a 20°. Nella pratica però è ancora molto in uso la determinazione del peso specifico stesso a 17°.5 C., rispetto all'acqua a 17°.5 C. (p. sp. a 17°.5/17°.5); talvolta anche si adotta come temperatura normale quella di 15° C. (p. sp. a 15°/15°).

Nella determinazione dei pesi specifici coi picnometri, allorchè si vuole il peso specifico rispetto all'acqua alla stessa temperatura della soluzione (a 17°.5/17°.5 o a 15°/15°) il peso specifico cercato è dato dal rapporto fra il peso p della soluzione e il peso p' dell'ugual volume d'acqua alla stessa temperatura, cioè da $\frac{p}{p'}$. Quando invece si vuole determinare il peso specifico a 20°/4°, nel tarare il picnometro con l'acqua bisogna tenere presente che 100 cm.³ *veri* d'acqua a 20° pesano gr. 99.7174 (pesati nell'aria con pesi d'ottone); così, ad es., se il picnometro ha esattamente la capacità di 50 cm.³ a 20°, l'acqua a 20° in esso contenuta dovrà pesare gr. 49.859 e non gr. 50; e in tal caso il peso della soluzione zuccherina contenutavi, dovrà dividersi per 50 per avere il peso specifico a 20°/4°. Se invece il picnometro ha una capacità qualsiasi, e contiene un peso p' di acqua a 20°, il peso di acqua a 4° che sarebbe contenuto nello stesso volume sarà $\frac{p'}{0.997174}$, onde il peso specifico a 20°/4° sarà uguale a $\frac{p}{p'} \times 0.997174$.

2. Calcolo del grado saccarometrico dal peso specifico. – Dal peso specifico delle soluzioni si deduce, mediante apposite tabelle, il

grado saccarometrico o la loro concentrazione. Il caso al quale si applica comunemente il metodo areometrico è quello delle soluzioni di saccarosio; il grado saccarometrico si può esprimere riferendolo al *peso* (grammi di zucchero in 100 grammi di soluzione, o percento in peso, detti anche *gradi Balling* o *Brix*) ovvero al *volume* (grammi di zucchero in 100 centimetri cubi di soluzione, o percento in volume); di solito però si riferisce al peso.

a) Grado saccarometrico in peso. – Per avere dal peso specifico il grado saccarometrico in peso delle soluzioni di saccarosio esistono varie tabelle. La più antica, per la temperatura di 17°.5/17°.5, è quella di Balling, tuttora da alcuni adoperata benchè poco esatta; più usata è quella ricalcolata sui dati di Balling da Brix, e completata da Mategczek e Scheibler, che qui si riporta (V. Tabella IV).

Se il peso specifico è stato determinato invece a 20°/4°, se ne ricava la concentrazione con la tabella più avanti riportata (V. Tabella V).

L'uso di queste due tabelle, che sono disposte in modo analogo, è chiarito dal seguente esempio.

ESEMPIO: Una soluzione di zucchero abbia il p. sp. 1,1832 a 17°.5. Il numero più vicino a questo sulla tabella è 1,18305, che si trova all'intersezione della linea corrispondente a 40° Brix e della colonna segnata 7; onde il grado Brix della soluzione, con l'approssimazione del decimo, è 40,7, ossia essa contiene 40,7% in peso di zucchero. Volendo apprezzare i centesimi, si può procedere per interpolazione: la differenza fra il peso specifico 1,18305 e quello successivo che figura sulla tabella (differenza corrispondente all'aumento di 0,1 nel grado) è 0,00052, mentre la differenza fra 1,18305 e il peso specifico della soluzione in esame è 0,00015; quest'ultima differenza corrisponderà perciò a un aumento nel grado di 15 : 520=0,03%, onde il grado cercato sarà più esattamente 40,73.

b) Grado saccarometrico in volume. – Trovata, mediante le tabelle sopra citate, la percentuale di zucchero in peso, per ricavarne quella riferita al volume (intendendo con ciò i grammi di zucchero contenuti in 100 cm.^{3} *veri* alla temperatura considerata), occorre moltiplicare la percentuale in peso per il peso specifico corrispondente alla temperatura considerata, rispetto all'acqua a 4°. Se il peso specifico era stato determinato a 17°.5/17°.5, per avere quello a 17°.5/4° si dovrà moltiplicarlo per 0.998713, che è il peso (nel vuoto) di un centimetro cubo *vero* di acqua a 17°.5. Però in molti casi pratici, e specialmente per le percentuali poco elevate, si può trascurare questa correzione senza commettere errore sensibile, e calcolare la percentuale in volume a 17°.5 moltiplicando quella in peso per il peso specifico a 17°.5/17°.5. Nel caso invece del peso specifico determinato a 20°/4°, per avere la percentuale esatta in volume a 20° basta moltiplicare quella in peso per il peso specifico stesso.

TABELLA IV. *Relazione fra i gradi Brix e il peso specifico a 17°.5.*

Percento in peso di zucchero o Gradi Brix	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Peso specifico a 17°.5 C., riferito a quello dell'acqua a 17°.5 C.									
0	1.00000	1.00038	1.00077	1.00116	1.00155	1.00193	1.00232	1.00271	1.00310	1.00349
1	1.00388	1.00427	1.00466	1.00505	1.00544	1.00583	1.00622	1.00662	1.00701	1.00740
2	1.00779	1.00818	1.00858	1.00897	1.00936	1.00976	1.01015	1.01055	1.01094	1.01134
3	1.01173	1.01213	1.01252	1.01292	1.01332	1.01371	1.01411	1.01451	1.01491	1.01531
4	1.01570	1.01610	1.01650	1.01690	1.01730	1.01770	1.01810	1.01850	1.01890	1.01930
5	1.01970	1.02010	1.02051	1.02091	1.02131	1.02171	1.02211	1.02252	1.02292	1.02333
6	1.02373	1.02413	1.02454	1.02494	1.02535	1.02575	1.02616	1.02657	1.02697	1.02738
7	1.02779	1.02819	1.02860	1.02901	1.02942	1.02983	1.03024	1.03064	1.03105	1.03146
8	1.03187	1.03228	1.03270	1.03311	1.03352	1.03393	1.03434	1.03475	1.03517	1.03558
9	1.03599	1.03640	1.03682	1.03723	1.03765	1.03806	1.03848	1.03889	1.03931	1.03972
10	1.04014	1.04055	1.04097	1.04139	1.04180	1.04222	1.04264	1.04306	1.04348	1.04390
11	1.04431	1.04473	1.04515	1.04557	1.04599	1.04641	1.04683	1.04726	1.04768	1.04810
12	1.04852	1.04894	1.04937	1.04979	1.05021	1.05064	1.05106	1.05149	1.05191	1.05233
13	1.05276	1.05318	1.05361	1.05404	1.05446	1.05489	1.05532	1.05574	1.05617	1.05660
14	1.05703	1.05746	1.05789	1.05831	1.05874	1.05917	1.05960	1.06003	1.06047	1.06090
15	1.06133	1.06176	1.06219	1.06262	1.06306	1.06349	1.06392	1.06436	1.06479	1.06522
16	1.06566	1.06609	1.06653	1.06696	1.06740	1.06783	1.06827	1.06871	1.06914	1.06958
17	1.07002	1.07046	1.07090	1.07133	1.07177	1.07221	1.07265	1.07309	1.07353	1.07397
18	1.07441	1.07485	1.07530	1.07574	1.07618	1.07662	1.07706	1.07751	1.07795	1.07839
19	1.07884	1.07928	1.07973	1.08017	1.08062	1.08106	1.08151	1.08196	1.08240	1.08285
20	1.08329	1.08374	1.08419	1.08464	1.08509	1.08553	1.08599	1.08643	1.08688	1.08733
21	1.08778	1.08824	1.08869	1.08914	1.08959	1.09004	1.09049	1.09095	1.09140	1.09185
22	1.09231	1.09276	1.09321	1.09367	1.09412	1.09458	1.09503	1.09549	1.09595	1.09640
23	1.09686	1.09732	1.09777	1.09823	1.09869	1.09915	1.09961	1.10007	1.10053	1.10099
24	1.10145	1.10191	1.10237	1.10283	1.10329	1.10375	1.10421	1.10468	1.10514	1.10560
25	1.10607	1.10653	1.10700	1.10746	1.10793	1.10839	1.10886	1.10932	1.10979	1.11026
26	1.11072	1.11119	1.11166	1.11213	1.11259	1.11306	1.11353	1.11400	1.11447	1.11494

30	1.12967	1.13015	1.13063	1.13111	1.13159	1.13207	1.13255	1.13304	1.13352	1.13400
31	1.13449	1.13497	1.13545	1.13594	1.13642	1.13691	1.13740	1.13788	1.13837	1.13885
32	1.13934	1.13983	1.14032	1.14081	1.14129	1.14178	1.14227	1.14276	1.14325	1.14374
33	1.14423	1.14472	1.14521	1.14570	1.14620	1.14669	1.14718	1.14767	1.14817	1.14866
34	1.14915	1.14965	1.15014	1.15064	1.15113	1.15163	1.15213	1.15262	1.15312	1.15362
35	1.15411	1.15461	1.15511	1.15561	1.15611	1.15661	1.15710	1.15760	1.15810	1.15861
36	1.15917	1.15961	1.16011	1.16061	1.16111	1.16162	1.16212	1.16262	1.16313	1.16363
37	1.16413	1.16464	1.16514	1.16565	1.16616	1.16666	1.16717	1.16768	1.16818	1.16869
38	1.16920	1.16971	1.17022	1.17072	1.17123	1.17174	1.17225	1.17276	1.17327	1.17379
39	1.17430	1.17481	1.17532	1.17583	1.17635	1.17686	1.17737	1.17789	1.17840	1.17892
40	1.17943	1.17995	1.18046	1.18098	1.18150	1.18201	1.18253	1.18305	1.18357	1.18408
41	1.18460	1.18512	1.18564	1.18616	1.18668	1.18720	1.18772	1.18824	1.18877	1.18929
42	1.18981	1.19033	1.19086	1.19138	1.19190	1.19243	1.19295	1.19348	1.19400	1.19453
43	1.19505	1.19558	1.19611	1.19663	1.19716	1.19769	1.19822	1.19875	1.19927	1.19980
44	1.20033	1.20086	1.20139	1.20192	1.20245	1.20299	1.20352	1.20405	1.20458	1.20512
45	1.20565	1.20618	1.20672	1.20725	1.20779	1.20832	1.20886	1.20939	1.20993	1.21046
46	1.21100	1.21154	1.21208	1.21261	1.21315	1.21369	1.21423	1.21477	1.21531	1.21585
47	1.21639	1.21693	1.21747	1.21802	1.21856	1.21910	1.21964	1.22019	1.22073	1.22127
48	1.22182	1.22236	1.22291	1.22345	1.22400	1.22455	1.22509	1.22564	1.22619	1.22673
49	1.22728	1.22783	1.22838	1.22893	1.22948	1.23003	1.23058	1.23113	1.23168	1.23223
50	1.23278	1.23334	1.23389	1.23444	1.23499	1.23555	1.23610	1.23666	1.23721	1.23777
51	1.23832	1.23888	1.23943	1.23999	1.24055	1.24111	1.24166	1.24222	1.24278	1.24334
52	1.24390	1.24446	1.24502	1.24558	1.24614	1.24670	1.24726	1.24782	1.24839	1.24895
53	1.24951	1.25008	1.25064	1.25120	1.25177	1.25233	1.25290	1.25347	1.25403	1.25460
54	1.25517	1.25573	1.25630	1.25687	1.25744	1.25801	1.25857	1.25914	1.25971	1.26028
55	1.26086	1.26143	1.26200	1.26257	1.26314	1.26372	1.26429	1.26486	1.26544	1.26601
56	1.26658	1.26716	1.26773	1.26831	1.26889	1.26946	1.27004	1.27062	1.27120	1.27177
57	1.27235	1.27293	1.27351	1.27409	1.27467	1.27525	1.27583	1.27641	1.27699	1.27758
58	1.27816	1.27874	1.27932	1.27991	1.28049	1.28107	1.28166	1.28224	1.28283	1.28342
59	1.28400	1.28459	1.28518	1.28576	1.28635	1.28694	1.28753	1.28812	1.28871	1.28930

Segue TABELLA IV.

Percento in peso di zucchero o Gradi Brix	0,	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Peso specifico a 17°.5 C., riferito a quello dell'acqua a 17°.5 C.									
60	1.28989	1.29048	1.29107	1.29166	1.29225	1.29284	1.29343	1.29403	1.29462	1.29521
61	1.29581	1.29640	1.29700	1.29759	1.29819	1.29878	1.29938	1.29998	1.30057	1.30117
62	1.30177	1.30237	1.30297	1.30356	1.30416	1.30476	1.30536	1.30596	1.30657	1.30717
63	1.30777	1.30837	1.30897	1.30958	1.31018	1.31078	1.31139	1.31199	1.31260	1.31320
64	1.31381	1.31442	1.31502	1.31563	1.31624	1.31684	1.31745	1.31806	1.31867	1.31928
65	1.31989	1.32050	1.32111	1.32172	1.32233	1.32294	1.32355	1.32417	1.32478	1.32539
66	1.32601	1.32662	1.32724	1.32785	1.32847	1.32908	1.32970	1.33031	1.33093	1.33155
67	1.33217	1.33278	1.33340	1.33402	1.33464	1.33526	1.33588	1.33650	1.33712	1.33774
68	1.33836	1.33899	1.33961	1.34023	1.34085	1.34148	1.34210	1.34273	1.34335	1.34398
69	1.34460	1.34523	1.34585	1.34648	1.34711	1.34774	1.34836	1.34899	1.34962	1.35025
70	1.35088	1.35151	1.35214	1.35277	1.35340	1.35403	1.35466	1.35530	1.35593	1.35656
71	1.35720	1.35783	1.35847	1.35910	1.35974	1.36037	1.36101	1.36164	1.36228	1.36292
72	1.36355	1.36419	1.36483	1.36547	1.36611	1.36675	1.36739	1.36803	1.36867	1.36931
73	1.36995	1.37059	1.37124	1.37188	1.37252	1.37317	1.37381	1.37446	1.37510	1.37575
74	1.37639	1.37704	1.37768	1.37833	1.37898	1.37962	1.38027	1.38092	1.38157	1.38222
75	1.38287	1.38352	1.38417	1.38482	1.38547	1.38612	1.38677	1.38743	1.38808	1.38873
76	1.38939	1.39004	1.39070	1.39135	1.39201	1.39266	1.39332	1.39397	1.39463	1.39529
77	1.39595	1.39660	1.39726	1.39792	1.39858	1.39924	1.39990	1.40056	1.40122	1.40188
78	1.40254	1.40321	1.40387	1.40453	1.40520	1.40586	1.40652	1.40719	1.40785	1.40852
79	1.40918	1.40985	1.41052	1.41118	1.41185	1.41252	1.41318	1.41385	1.41452	1.41519
80	1.41586	1.41653	1.41720	1.41787	1.41854	1.41921	1.41989	1.42056	1.42133	1.42190
81	1.42258	1.42325	1.42393	1.42460	1.42528	1.42595	1.42663	1.42731	1.42798	1.42866
82	1.42934	1.43002	1.43070	1.43137	1.43205	1.43273	1.43341	1.43409	1.43478	1.43546
83	1.43614	1.43682	1.43750	1.43819	1.43887	1.43955	1.44024	1.44092	1.44161	1.44229
84	1.44298	1.44367	1.44435	1.44504	1.44573	1.44641	1.44710	1.44779	1.44848	1.44917
85	1.44986	1.45055	1.45124	1.45193	1.45262	1.45331	1.45401	1.45470	1.45539	1.45609
86	1.45678	1.45748	1.45817	1.45887	1.45956	1.46026	1.46095	1.46165	1.46235	1.46304
87	1.46374	1.46444	1.46514	1.46584	1.46654	1.46724	1.46794	1.46864	1.46934	1.47004
88	1.47074	1.47145	1.47215	1.47285	1.47356	1.47426	1.47496	1.47567	1.47637	1.47708
89	1.47778	1.47849	1.47920	1.47991	1.48061	1.48132	1.48203	1.48274	1.48345	1.48416

TABELLA V. *Relazione fra i gradi Brix e il peso specifico a 20°.*

Percento in peso di zucchero o Gradi Brix	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Peso specifico a 20° C., riferito a quello dell'acqua a 4° C.									
0	0.998234	0.998622	0.999010	0.999398	0.999786	1.000174	1.000563	1.000952	1.001342	1.001731
1	1.002120	1.002509	1.002897	1.003286	1.003675	1.004064	1.004453	1.004844	1.005234	1.005624
2	1.006015	1.006405	1.006796	1.007188	1.007580	1.007972	1.008363	1.008755	1.009148	1.009541
3	1.009934	1.010327	1.010721	1.011115	1.011510	1.011904	1.012298	1.012694	1.013089	1.013485
4	1.013881	1.014277	1.014673	1.015070	1.015467	1.015864	1.016261	1.016659	1.017058	1.017456
5	1.017854	1.018253	1.018652	1.019052	1.019451	1.019851	1.020251	1.020651	1.021053	1.021454
6	1.021855	1.022257	1.022659	1.023061	1.023463	1.023867	1.024270	1.024673	1.025077	1.025481
7	1.025885	1.026289	1.026694	1.027099	1.027504	1.027910	1.028316	1.028722	1.029128	1.029535
8	1.029942	1.030349	1.030757	1.031165	1.031573	1.031982	1.032391	1.032800	1.033209	1.033619
9	1.034029	1.034439	1.034850	1.035260	1.035671	1.036082	1.036494	1.036906	1.037318	1.037730
10	1.038143	1.038556	1.038970	1.039383	1.039797	1.040212	1.040626	1.041041	1.041456	1.041872
11	1.042288	1.042704	1.043121	1.043537	1.043954	1.044370	1.044788	1.045206	1.045625	1.046043
12	1.046462	1.046881	1.047300	1.047720	1.048140	1.048559	1.048980	1.049401	1.049822	1.050243
13	1.050665	1.051087	1.051510	1.051933	1.052356	1.052778	1.053202	1.053626	1.054050	1.054475
14	1.054900	1.055325	1.055751	1.056176	1.056602	1.057029	1.057455	1.057882	1.058310	1.058737
15	1.059165	1.059593	1.060022	1.060451	1.060880	1.061208	1.061738	1.062168	1.062598	1.063029
16	1.063460	1.063892	1.064324	1.064756	1.065188	1.065621	1.066054	1.066487	1.066921	1.067355
17	1.067789	1.068223	1.068658	1.069093	1.069529	1.069964	1.070400	1.070836	1.071273	1.071710
18	1.072147	1.072585	1.073023	1.073461	1.073900	1.074338	1.074777	1.075217	1.075657	1.076097
19	1.076537	1.076978	1.077419	1.077860	1.078302	1.078744	1.079187	1.079629	1.080072	1.080515
20	1.080959	1.081403	1.081848	1.082292	1.082737	1.083182	1.083628	1.084074	1.084520	1.084967
21	1.085414	1.085861	1.086309	1.086757	1.087205	1.087652	1.088101	1.088550	1.089000	1.089450
22	1.089900	1.090351	1.090802	1.091253	1.091704	1.092155	1.092607	1.093060	1.093513	1.093966
23	1.094420	1.094874	1.095328	1.095782	1.096236	1.096691	1.097147	1.097603	1.098058	1.098514
24	1.098971	1.099428	1.099886	1.100344	1.100802	1.101259	1.101718	1.102177	1.102637	1.103097
25	1.103557	1.104017	1.104478	1.104938	1.105400	1.105862	1.106324	1.106786	1.107248	1.107711
26	1.108175	1.108639	1.109103	1.109568	1.110033	1.110497	1.110963	1.111429	1.111895	1.112361
27	1.112828	1.113295	1.113863	1.114229	1.114697	1.115166	1.115635	1.116104	1.116572	1.117042
28	1.117512	1.117982	1.118453	1.118923	1.119395	1.119867	1.120339	1.120812	1.121284	1.121757
29	1.122231	1.122705	1.123179	1.123653	1.124128	1.124603	1.125079	1.125555	1.126030	1.126507

Segue TABELLA V.

Percento in peso di zucchero o Gradi Brix	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Peso specifico a 20° C., riferito a quello dell'acqua a 4° C.									
30	1.126984	1.127461	1.127939	1.128417	1.128896	1.129374	1.129853	1.130332	1.130812	1.131292
31	1.131773	1.132254	1.132735	1.133216	1.133698	1.134180	1.134663	1.135146	1.135628	1.136112
32	1.136596	1.137080	1.137565	1.138049	1.138534	1.139020	1.139506	1.139993	1.140479	1.140966
33	1.141453	1.141941	1.142429	1.142916	1.143405	1.143894	1.144384	1.144874	1.145363	1.145854
34	1.146345	1.146836	1.147328	1.147820	1.148313	1.148805	1.149298	1.149792	1.150286	1.150780
35	1.151275	1.151770	1.152265	1.152760	1.153256	1.153752	1.154249	1.154746	1.155242	1.155740
36	1.156238	1.156736	1.157235	1.157733	1.158233	1.158733	1.159233	1.159733	1.160233	1.160734
37	1.161236	1.161738	1.162240	1.162742	1.163245	1.163748	1.164252	1.164756	1.165259	1.165764
38	1.166269	1.166775	1.167281	1.167786	1.168293	1.168800	1.169307	1.169815	1.170322	1.170831
39	1.171340	1.171849	1.172359	1.172869	1.173379	1.173889	1.174400	1.174911	1.175423	1.175935
40	1.176447	1.176960	1.177473	1.177987	1.178501	1.179014	1.179527	1.180044	1.180560	1.181076
41	1.181592	1.182108	1.182625	1.183142	1.183660	1.184178	1.184696	1.185215	1.185734	1.186253
42	1.186773	1.187293	1.187814	1.188335	1.188856	1.189379	1.189901	1.190423	1.190946	1.191469
43	1.191993	1.192517	1.193041	1.193565	1.194090	1.194616	1.195141	1.195667	1.196193	1.196720
44	1.197247	1.197775	1.198303	1.198832	1.199360	1.199890	1.200420	1.200950	1.201480	1.202010
45	1.202540	1.203071	1.203603	1.204136	1.204668	1.205200	1.205733	1.206266	1.206801	1.207335
46	1.207870	1.208405	1.208940	1.209477	1.210013	1.210549	1.211086	1.211623	1.212162	1.212700
47	1.213238	1.213777	1.214317	1.214856	1.215395	1.215936	1.216476	1.217017	1.217559	1.218101
48	1.218643	1.219185	1.219729	1.220272	1.220815	1.221360	1.221904	1.222449	1.222995	1.223540
49	1.224086	1.224632	1.225180	1.225727	1.226274	1.226823	1.227371	1.227919	1.228469	1.229018
50	1.229567	1.230117	1.230668	1.231219	1.231770	1.232322	1.232874	1.233426	1.233979	1.234532
51	1.235085	1.235639	1.236194	1.236748	1.237303	1.237859	1.238414	1.238970	1.239527	1.240084
52	1.240641	1.241198	1.241757	1.242315	1.242873	1.243433	1.243992	1.244552	1.245113	1.245673
53	1.246234	1.246795	1.247358	1.247920	1.248482	1.249046	1.249609	1.250172	1.250737	1.251301
54	1.251866	1.252431	1.252997	1.253563	1.254129	1.254697	1.255264	1.255831	1.256400	1.256967
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.259815	1.260385	1.260955	1.261527	1.262099	1.262671

59	1.280595	1.281179	1.281764	1.282349	1.282935	1.283521	1.284107	1.284694	1.285281	1.285869
60	1.286456	1.287044	1.287633	1.288222	1.288811	1.289401	1.289991	1.290581	1.291172	1.291763
61	1.292354	1.292946	1.293539	1.294131	1.294725	1.295318	1.295911	1.296506	1.297100	1.297696
62	1.298291	1.298886	1.299483	1.300079	1.300677	1.301274	1.301871	1.302470	1.303068	1.303668
63	1.304267	1.304867	1.305467	1.306068	1.306669	1.307271	1.307872	1.308475	1.309077	1.309680
64	1.310282	1.310885	1.311489	1.312093	1.312699	1.313304	1.313909	1.314515	1.315121	1.315728
65	1.316334	1.316941	1.317549	1.318157	1.318766	1.319374	1.319983	1.320593	1.321203	1.321814
66	1.322425	1.323036	1.323648	1.324259	1.324872	1.325484	1.326097	1.326711	1.327325	1.327940
67	1.328554	1.329170	1.329785	1.330401	1.331017	1.331633	1.332250	1.332868	1.333485	1.334103
68	1.334722	1.335342	1.335961	1.336581	1.337200	1.337821	1.338441	1.339063	1.339684	1.340306
69	1.340928	1.341551	1.342174	1.342798	1.343421	1.344046	1.344671	1.345296	1.345922	1.346547
70	1.347174	1.347801	1.348427	1.349055	1.349682	1.350311	1.350939	1.351568	1.352197	1.352827
71	1.353456	1.354087	1.354717	1.355349	1.355980	1.356612	1.357245	1.357877	1.358511	1.359144
72	1.359778	1.360413	1.361047	1.361682	1.362317	1.362953	1.363590	1.364226	1.364864	1.365501
73	1.366139	1.366777	1.367415	1.368054	1.368693	1.369333	1.369973	1.370613	1.371254	1.371894
74	1.372536	1.373178	1.373820	1.374463	1.375105	1.375749	1.376392	1.377036	1.377680	1.378326
75	1.378971	1.379617	1.380262	1.380909	1.381555	1.382203	1.382851	1.383499	1.384148	1.384796
76	1.385446	1.386096	1.386745	1.387396	1.388045	1.388696	1.389347	1.389999	1.390651	1.391303
77	1.391956	1.392610	1.393263	1.393917	1.394571	1.395226	1.395881	1.396536	1.397192	1.397848
78	1.398505	1.399162	1.399819	1.400477	1.401134	1.401793	1.402452	1.403111	1.403771	1.404430
79	1.405091	1.405752	1.406412	1.407074	1.407735	1.408398	1.409061	1.409723	1.410387	1.411051
80	1.411715	1.412380	1.413044	1.413709	1.414374	1.415440	1.415706	1.416373	1.417039	1.417707
81	1.418374	1.419043	1.419711	1.420380	1.421049	1.421719	1.422390	1.423059	1.423730	1.424400
82	1.425072	1.425744	1.426416	1.427089	1.427761	1.428435	1.429109	1.429782	1.430457	1.431131
83	1.431807	1.432483	1.433158	1.433835	1.434511	1.435188	1.435866	1.436543	1.437222	1.437900
84	1.438579	1.439259	1.439938	1.440619	1.441299	1.441980	1.442661	1.443342	1.444024	1.444705
85	1.445388	1.446071	1.446754	1.447438	1.448121	1.448806	1.449391	1.450175	1.450860	1.451545
86	1.452232	1.452919	1.453605	1.454292	1.454980	1.455668	1.456357	1.457045	1.457735	1.458424
87	1.459114	1.459805	1.460495	1.461186	1.461877	1.462568	1.463260	1.463953	1.464645	1.465338
88	1.466032	1.466726	1.467420	1.468115	1.468810	1.469504	1.470200	1.470896	1.471592	1.472289
89	1.472986	1.473684	1.474381	1.475080	1.475779	1.476477	1.477176	1.477876	1.478575	1.479275

3. Determinazione diretta del grado saccarometrico. – Invece di determinare il peso specifico delle soluzioni zuccherine per dedurne mediante le tabelle la percentuale di saccarosio, si può ottenere direttamente questa percentuale mediante areometri speciali detti *saccarometri*, graduati in base alle tabelle stesse, e che sono spesso adoperati nella pratica industriale. I più in uso sono graduati alla temperatura normale di 17°.5 e segnano le percentuali in peso, cioè i gradi Balling o Brix (*Saccarometri di Balling* o *di Brix*); ma ora si graduano anche a 20°, secondo le già accennate decisioni dei Congressi; ed eventualmente, per particolari usi industriali, anche ad altre temperature. Inoltre si costruiscono anche saccarometri che indicano le percentuali in volume.

I saccarometri contengono in generale, nella loro parte inferiore, un termometro, il cui bulbo costituisce tutta o parte della zavorra dello strumento; essi, come i densimetri, sono di solito graduati in modo da leggere la divisione corrispondente alla superficie orizzontale del liquido, cioè alla base del menisco, eccetto alcuni destinati a servire per liquidi molto scuri.

Quando le letture coi saccarometri non sono fatte alla temperatura normale a cui essi sono graduati, si legge un *grado apparente*, al quale si deve apportare una correzione per ottenere il *grado reale*. A tal uopo servono apposite tabelle: per le percentuali in peso e per la temperatura normale di 17°.5 si può usare la tabella di Stammer, ricavata dai dati di Gerlach, e qui appresso riportata (V. Tabella VI); per le percentuali in peso e per la temperatura di 20° si fa uso della tabella riportata in seguito (V. Tabella VII); per le percentuali in volume le correzioni sono alquanto maggiori.

Per evitare l'uso di queste tabelle, su alcuni saccarometri sono indicate, accanto alla colonna del termometro, le correzioni medie da farsi al grado apparente per le diverse temperature. In ogni caso è bene avvertire che è sempre consigliabile di adoperare i saccarometri a temperatura non troppo distante da quella normale, per avere risultati sicuri.

Tabella VI.

Correzioni al grado apparente in peso per riportarlo a 17°.5 C.

Percento in peso (Gradi Brix)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	75
Temperatura C.	L'indicazione del saccarometro da diminuita di:												
0°	0.17	0.30	0.41	0.52	0.62	0.72	0.82	0.92	0.98	1.11	1.22	1.25	1.29
5°	0.23	0.30	0.37	0.44	0.52	0.59	0.65	0.72	0.75	0.80	0.88	0.91	0.94
10°	0.20	0.26	0.29	0.33	0.36	0.39	0.42	0.45	0.48	0.50	0.54	0.58	0.61
11°	0.18	0.23	0.26	0.28	0.31	0.34	0.36	0.39	0.41	0.43	0.47	0.50	0.53
12°	0.16	0.20	0.22	0.24	0.26	0.29	0.31	0.33	0.34	0.36	0.40	0.42	0.46
13°	0.14	0.18	0.19	0.21	0.22	0.24	0.26	0.27	0.28	0.29	0.33	0.35	0.39
14°	0.12	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.21	0.22	0.22	0.23	0.26	0.28	0.32
15°	0.09	0.11	0.12	0.14	0.14	0.15	0.16	0.17	0.16	0.17	0.19	0.21	0.25
16°	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.10	0.11	0.12	0.12	0.12	0.14	0.16	0.18
17°	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06
	L'indicazione del saccarometro va aumentata di:												
18°	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
19°	0.06	0.08	0.08	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.06
20°	0.11	0.14	0.15	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.18	0.15	0.11
21°	0.16	0.20	0.22	0.24	0.24	0.25	0.25	0.25	0.26	0.26	0.25	0.22	0.18
22°	0.21	0.26	0.29	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32	0.33	0.34	0.32	0.29	0.25
23°	0.27	0.32	0.35	0.37	0.38	0.39	0.39	0.39	0.40	0.42	0.39	0.36	0.33
24°	0.32	0.38	0.41	0.43	0.44	0.46	0.46	0.47	0.47	0.50	0.46	0.43	0.40
25°	0.37	0.44	0.47	0.49	0.51	0.53	0.54	0.55	0.55	0.58	0.54	0.51	0.48
26°	0.43	0.50	0.54	0.56	0.58	0.60	0.61	0.62	0.62	0.66	0.62	0.58	0.55
27°	0.49	0.57	0.61	0.63	0.65	0.68	0.68	0.69	0.70	0.74	0.70	0.65	0.62
28°	0.56	0.64	0.68	0.70	0.72	0.76	0.76	0.78	0.78	0.82	0.78	0.72	0.70
29°	0.63	0.71	0.75	0.78	0.79	0.84	0.84	0.86	0.86	0.90	0.86	0.80	0.78
30°	0.70	0.78	0.82	0.87	0.87	0.92	0.92	0.94	0.94	0.98	0.94	0.88	0.86
35°	1.10	1.17	1.22	1.24	1.30	1.32	1.33	1.35	1.36	1.39	1.34	1.27	1.25
40°	1.50	1.61	1.67	1.71	1.73	1.79	1.79	1.80	1.82	1.83	1.78	1.69	1.65
50°	—	2.65	2.71	2.74	2.78	2.80	2.80	2.80	2.80	2.79	2.70	2.56	2.51
60°	—	3.87	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.90	3.82	3.70	3.43	3.41
70°	—	5.17	5.18	5.20	5.14	5.13	5.10	5.08	5.06	4.90	4.72	4.47	4.35
80°	—	—	6.62	6.59	6.54	6.46	6.38	6.30	6.26	6.06	5.82	5.50	5.33
90°	—	—	8.26	8.16	8.06	7.97	7.83	7.71	7.58	7.30	6.96	6.58	6.37
100°	—	—	10.01	9.87	9.72	9.56	9.39	9.21	9.03	8.64	8.22	7.76	7.42

TABELLA VII.

Correzioni al grado apparente in peso per riportarlo a 20° C.

Percento in peso	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Temperatura C.	L'indicazione del saccarometro va diminuita di:									
10°	0.32	0.42	0.52	0.60	0.67	0.71	0.74	0.76	0.8	0.8
11°	0.30	0.39	0.47	0.54	0.61	0.65	0.67	0.68	0.7	0.7
12°	0.27	0.35	0.42	0.49	0.54	0.58	0.60	0.61	0.6	0.6
13°	0.25	0.32	0.38	0.43	0.48	0.51	0.53	0.53	0.5	0.5
14°	0.22	0.28	0.33	0.37	0.41	0.44	0.45	0.46	0.5	0.5
15°	0.20	0.24	0.28	0.32	0.35	0.37	0.38	0.38	0.4	0.4
16°	0.16	0.19	0.23	0.26	0.28	0.30	0.30	0.30	0.3	0.3
17°	0.12	0.15	0.17	0.19	0.21	0.22	0.23	0.23	0.2	0.2
18°	0.08	0.10	0.12	0.13	0.14	0.15	0.15	0.15	0.2	0.1
19°	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.08	0.08	0.1	0.1
	L'indicazione del saccarometro va aumentata di:									
21°	0.05	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.1	0.1
22°	0.10	0.11	0.12	0.14	0.14	0.15	0.16	0.15	0.2	0.1
23°	0.16	0.17	0.19	0.21	0.22	0.23	0.23	0.23	0.2	0.2
24°	0.21	0.23	0.26	0.28	0.29	0.30	0.31	0.31	0.3	0.3
25°	0.27	0.30	0.32	0.35	0.37	0.38	0.39	0.39	0.4	0.4
26°	0.33	0.36	0.39	0.42	0.45	0.46	0.47	0.47	0.5	0.4
27°	0.40	0.42	0.46	0.50	0.53	0.54	0.55	0.55	0.5	0.5
28°	0.46	0.49	0.54	0.57	0.61	0.62	0.64	0.63	0.6	0.6
29°	0.53	0.56	0.61	0.65	0.69	0.70	0.72	0.71	0.7	0.7
30°	0.60	0.63	0.68	0.73	0.77	0.79	0.80	0.79	0.8	0.8
35°	0.99	1.02	1.09	1.16	1.19	1.21	1.22	1.21	1.2	1.2
40°	1.41	1.46	1.54	1.60	1.63	1.64	1.65	1.63	1.6	1.6
50°	2.46	2.50	2.55	2.58	2.58	2.57	2.55	2.50	2.5	2.4
60°	3.68	3.73	3.72	3.67	3.61	3.57	3.50	3.41	3.3	3.2
70°	5.1	5.1	5.0	4.9	4.8	4.7	4.6	4.4	4.2	4.0
80°	7.1	7.0	6.8	6.6	6.3	6.1	5.9	5.6	5.3	5.0

2. Metodo rifrattometrico.

L'*indice di rifrazione* delle soluzioni acquose di saccarosio varia con la concentrazione, e su ciò si fonda la determinazione del contenuto in zucchero di una soluzione per mezzo dei *rifrattometri*.

Per la determinazione dell'indice di rifrazione dei liquidi zuccherini può servire il *rifrattometro di Abbe* (V. al Cap. Olii essenziali); le osser-

vazioni si fanno possibilmente a 20°, e la percentuale (in peso) di zucchero corrispondente all'indice di rifrazione trovato è data dalla seguente Tabella VIII (1), che dà il percento di zucchero di unità in unità, da cui è facile per interpolazione ricavare i decimi.

Quando le osservazioni siano state fatte ad un'altra temperatura, l'indice di rifrazione trovato va corretto secondo la successiva Tabella IX (2), prima di ricavarne la percentuale con la tabella precedente.

Invece di determinare l'indice di rifrazione e ricavarne la percentuale in zucchero come è detto sopra, si può anche usare un rifrattometro appositamente costruito per gli zuccheri secondo Herzfeld-Schönrock (3), la cui graduazione indica direttamente il percento in peso di zucchero nella soluzione esaminata.

TABELLA VIII.

Relazione fra l'indice di rifrazione e la concentrazione delle soluzioni zuccherine.

Indice di rifr. a 20°	Zucchero % in peso	Indice di rifr. a 20°	Zucchero % in peso	Indice di rifr. a 20°	Zucchero % in peso	Indice di rifr. a 20°	Zucchero % in peso	Indice di rifr. a 20°	Zucchero % in peso
1.3330	0	1.3606	18	1.3920	36	1.4285	54	1.4700	72
1.3344	1	1.3622	19	1.3939	37	1.4307	55	1.4725	73
1.3359	2	1.3639	20	1.3958	38	1.4329	56	1.4750	74
1.3374	3	1.3655	21	1.3978	39	1.4351	57	1.4775	75
1.3388	4	1.3672	22	1.3997	40	1.4373	58	1.4800	76
1.3403	5	1.3689	23	1.4016	41	1.4396	59	1.4825	77
1.3418	6	1.3706	24	1.4036	42	1.4418	60	1.4850	78
1.3433	7	1.3723	25	1.4056	43	1.4441	61	1.4876	79
1.3448	8	1.3740	26	1.4076	44	1.4464	62	1.4902	80
1.3464	9	1.3758	27	1.4096	45	1.4486	63	1.4928	81
1.3479	10	1.3775	28	1.4117	46	1.4509	64	1.4954	82
1.3494	11	1.3793	29	1.4137	47	1.4532	65	1.4980	83
1.3510	12	1.3811	30	1.4158	48	1.4556	66	1.5007	84
1.3526	13	1.3829	31	1.4179	49	1.4580	67	1.5034	85
1.3541	14	1.3847	32	1.4200	50	1.4604	68	1.5061	86
1.3557	15	1.3865	33	1.4221	51	1.4628	69	1.5088	87
1.3573	16	1.3883	34	1.4242	52	1.4652	70	1.5115	88
1.3590	17	1.3902	35	1.4264	53	1.4676	71	1.5142	89
								1.5170	90

(1) Questa tabella è ricavata, fino a 65% di zucchero da SCHÖNROCK, *Zeitschr. des Ver. der deutschen Zucker-Ind.*, LXI, 1911, pag. 421; il rimanente da TOLMAN e SMITH, *Journ. amer. chem. Soc.*, 1906, pag. 1480 e da MAIN, *Intern. Sugar Journ.*, 1907, pag. 481.

(2) Questa tabella è calcolata dai dati di SCHÖNROCK, l. c.

(3) Vedasi *Zeitschr. des Ver. der deutschen Zucker-Ind.*, 1913, pag. 760, e 1914, pag. 10.

TABELLA IX.

Correzioni all'indice di rifrazione trovato a temperatura diversa da 20° per ottenere quello a 20°.

(in unità della quarta decimale).

Percento in peso di zucchero	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
Temperatura C.	L'indice di rifrazione va diminuito di:														
10°	7	8	9	10	11	11	12	13	14	15	16	16	17	18	19
11°	7	7	8	9	10	10	11	12	13	13	14	15	15	16	17
12°	6	7	7	8	9	9	10	11	11	12	13	13	14	15	15
13°	5	6	6	7	8	8	9	9	10	10	11	12	12	13	13
14°	5	5	6	6	7	7	8	8	9	9	10	10	10	11	11
15°	4	4	5	5	6	6	6	7	7	8	8	8	9	9	10
16°	3	4	4	4	5	5	5	6	6	6	6	7	7	7	8
17°	2	3	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5	6	6
18°	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4
19°	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
	L'indice di rifrazione va aumentato di:														
21°	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2
22°	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4
23°	3	3	3	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5	6	6
24°	4	4	4	5	5	5	6	6	6	6	7	7	7	7	8
25°	5	5	6	6	6	7	7	7	8	8	8	9	9	9	10
26°	6	6	7	7	8	8	8	9	9	10	10	10	11	11	12
27°	7	7	8	8	9	9	10	10	11	11	12	12	13	13	14
28°	8	9	9	10	10	11	11	12	12	13	13	14	15	15	16
29°	9	10	11	11	12	12	13	13	14	15	15	16	16	17	18
30°	10	11	12	12	13	14	14	15	16	16	17	18	18	19	20
31°	12	12	13	14	15	15	16	17	17	18	19	19	20	21	22
32°	13	14	14	15	16	17	18	18	19	20	21	21	22	23	24
33°	14	15	16	17	18	18	19	20	21	21	22	23	24	25	26
34°	16	16	17	18	19	20	21	22	22	23	24	25	26	27	28
35°	17	18	19	20	21	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
36°	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32

3. Metodo polarimetrico.

1. Potere rotatorio. – Con questa denominazione si designa la nota proprietà che hanno molte sostanze organiche (sostanze otticamente attive) fra cui quelle zuccherine, quando sono attraversate allo

stato liquido od in soluzione da un raggio di luce polarizzata, di farne ruotare il piano di polarizzazione di un dato angolo rispetto ad una data posizione del piano stesso. La rotazione può essere da sinistra verso destra, oppure in senso opposto, da destra verso sinistra; onde la distinzione delle sostanze otticamente attive in *destrogire* e *levogire*, secondo che deviano a destra o a sinistra il piano della luce polarizzata.

La rotazione, per uno stesso liquido, è proporzionale allo spessore dello strato liquido attraversato dalla luce. Inoltre, l'angolo di rotazione per una medesima sostanza dipende:

1° Dalla concentrazione della soluzione. In taluni casi la rotazione è proporzionale alla concentrazione; in altri, invece, si discosta più o meno dalla proporzionalità.

2° Dalla temperatura. Questa ha per certe sostanze un'influenza piccolissima, per altre invece ha un'influenza notevole; in alcuni casi la rotazione aumenta, in altri diminuisce col crescere della temperatura. Per eliminare questa causa di variazione si sogliono riferire le rotazioni alla medesima temperatura, generalmente a quella di 20° C.

3° Dalla lunghezza d'onda dei raggi luminosi adoperati. I raggi di lunghezza d'onda minore, cioè i più rifrangibili, subiscono una rotazione maggiore; onde questa è minima pei raggi rossi, massima pei violetti. Quando si voglia eliminare questa causa di variazione, si determinano le rotazioni per una data luce monocromatica; di solito si adopera la luce gialla del sodio, corrispondente alla linea D di Fraunhofer.

4° Dalla natura del solvente. Per alcune sostanze attive la rotazione varia a seconda del solvente adoperato, a parità delle altre condizioni.

5° Un'ultima causa di variazione è data dal fenomeno della *multirotazione*, pel quale alcune sostanze attive presentano, in una soluzione preparata di fresco, una rotazione diversa da quella che acquistano dopo qualche tempo, onde il loro potere rotatorio non assume un valore definitivo e costante che dopo un tempo più o meno lungo.

Per esprimere le rotazioni prodotte da diverse sostanze, rapportandole alle medesime condizioni, in modo che siano tra di loro paragonabili, si calcola il loro *potere rotatorio specifico*, cioè «l'angolo di rotazione che sarebbe dato da un liquido contenente in un cm.^{3} un grammo di sostanza attiva, quando un raggio di luce polarizzata ne attraversasse uno strato della lunghezza di un decimetro». Il potere rotatorio specifico si suole indicare col simbolo $[\alpha]$, e quando si riferisce, come di solito, alla luce gialla del sodio e alla temperatura di 20° C., con $[\alpha]_D^{20}$.

Per le sostanze attive liquide alla temperatura dell'esperienza, esaminate tali e quali senza portarle in soluzione, il potere rotatorio specifico è dato dalla formula:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\,d}$$

nella quale:

α = angolo di deviazione a destra (+) o a sinistra (—) osservato, espresso in gradi di cerchio e decimali dei medesimi;

l = lunghezza dello strato liquido in decimetri;

d = peso specifico del liquido alla temperatura dell'esperienza, riferito all'acqua a 4° C.

Per le sostanze attive esaminate in soluzione (in un solvente inattivo), il potere rotatorio specifico è dato dalla formula:

$$[\alpha] = \frac{100\ \alpha}{l\,c}$$

nella quale α ed l hanno lo stesso significato che nel caso precedente; c indica la concentrazione, cioè il numero di grammi di sostanza attiva in 100 cm.³ (1) di soluzione, misurati alla temperatura dell'osservazione.

Se p è il percento in peso di sostanza attiva nella soluzione, e d il peso specifico di essa alla temperatura dell'osservazione (riferito all'acqua a 4° C.), sarà $c = p\,d$, onde la formula precedente diviene:

$$[\alpha] = \frac{100\ \alpha}{l\,p\,d}$$

È da osservare, però, che nei casi in cui il potere rotatorio varia colla concentrazione, queste due formule non danno che il potere rotatorio specifico per la concentrazione a cui si è fatta l'esperienza.

2. Polarimetri. – Gli apparecchi che servono alla determinazione della rotazione del piano di polarizzazione, cioè dell'angolo α sopra detto, dal quale si calcola il potere rotatorio specifico delle diverse sostanze, diconsi *Polarimetri*.

Nella sua forma più semplice, un polarimetro consta essenzialmente di due prismi di spato d'Islanda, tagliati e ricomposti in modo determinato; il tipo più semplice e più noto di tali prismi è quello detto *prisma di Nicol* o più brevemente *nicol* (2). Uno dei due prismi, dietro al quale

(1) Cm.³ veri, cioè eguali al volume occupato da 100 gr. di acqua a 4° pesati nel vuoto.

(2) È questo un prisma di spato d'Islanda, di lunghezza circa tripla della larghezza, con angoli di 68°, tagliato diagonalmente in modo da dividerlo in due prismi triangolari ad angolo retto, che poi sono riuniti mediante balsamo del Canadà. In tal modo quando un raggio luminoso penetra nel prisma, dei due raggi rifratti, quello ordinario subisce la riflessione totale sullo strato di balsamo, mentre lo straordinario attraversa il prisma polarizzandosi.

si pone una sorgente luminosa, è fisso ed ha la funzione di polarizzare la luce che l'attraversa, e dicesi perciò *polarizzatore;* l'altro, innanzi al quale si trova l'occhio dell'osservatore, è girevole sul proprio asse ed è collegato a un indice che scorre sopra un cerchio graduato; esso dicesi *analizzatore* perchè permette di constatare l'avvenuta polarizzazione della luce. Quando l'analizzatore è in posizione tale che i piani di polarizzazione dei due prismi siano paralleli, esso è attraversato dai raggi polarizzati; facendolo ruotare d'un certo angolo, i raggi stessi non lo attraversano più completamente, e la luce giunge all'occhio indebolita tanto più quanto maggiore è l'angolo di rotazione, finchè per un angolo di 90°, cioè quando i piani di polarizzazione dei due prismi sono perpendicolari, la luce non attraversa più l'analizzatore, e il campo visivo appare oscuro; in tale posizione l'indice deve trovarsi allo zero del cerchio graduato.

In tal caso, interponendo fra i due prismi una sostanza otticamente attiva, il piano di polarizzazione della luce viene deviato di un certo angolo, e il campo torna ad apparire più o meno illuminato; onde per renderlo di nuovo oscuro occorrerà far ruotare di un uguale angolo l'analizzatore, e sul cerchio graduato si leggerà l'angolo di rotazione cercato.

Nella pratica, per facilitare le osservazioni e per ottenere una maggiore sensibilità, si sogliono introdurre nel polarizzatore delle disposizioni o artifici tali, da avere il campo visivo di un cannocchiale da cui si osserva, ripartito in due o più zone, che appaiono ugualmente illuminate soltanto per una determinata posizione dell'analizzatore, la quale è facile a fissarsi con esattezza perchè in essa la linea di separazione fra le zone non è quasi visibile, mentre un lieve spostamento fa subito apparire il contrasto fra le zone diversamente illuminate. Tale posizione si prende come punto di riferimento, e poichè in essa non si ha nè oscurità nè il massimo di luce, gli apparecchi così costruiti diconsi *Polarimetri a penombra.*

Fra questi, uno dei più adoperati è quello di Laurent, che trovasi rappresentato prospetticamente nella fig. 32, mentre nella fig. 31 sovrastante sono indicate schematicamente le parti ottiche essenziali dello strumento.

Il *Polarimetro Laurent* consta di un piede, il quale sostiene un tubo metallico orizzontale la cui parte mediana è foggiata a guisa di un canale semicilindrico munito di coperchio a cerniera, entro cui si colloca il tubo contenente il liquido da esaminare. Questo canale porta ad una estremità l'apparecchio polarizzatore, all'altra l'analizzatore. L'apparecchio polarizzatore consta di una lente *L* (Vedi fig. 31) destinata a raccogliere i raggi provenienti da una fiamma di

sodio (1); di un nicol polarizzatore P; e di una sottile lamina di quarzo Q tagliata parallelamente all'asse ottico del cristallo, e fissata ad un diaframma circolare in modo da occuparne esattamente metà dell'apertura. L'apparecchio analizzatore consta d'un nicol analizzatore A, e di un cannocchiale oculare O. Esso può girare sul proprio asse, mediante un bottone, insieme ad un nonio che scorre su di un cerchio graduato e può osservarsi con una lente.

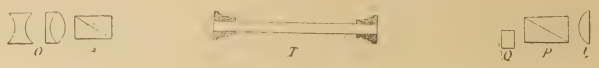

Fig. 31.

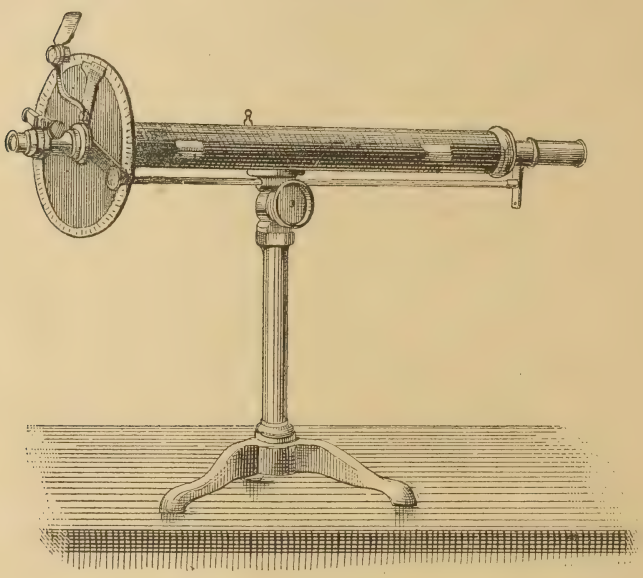

Fig. 32.

Lo spessore della lamina Q è tale che quando il nonio è a zero, le due metà, destra e sinistra, del campo nell'oculare appaiono illuminate colla stessa intensità. Perciò prima di usare lo strumento si osserva se, essendo il nonio a zero, le due metà del campo appaiono ugualmente illuminate; in caso contrario, vi è uno spostamento di zero, che si può correggere mediante un'apposita vite regolatrice. Messo

(1) Questa si ottiene con un becco Bunsen, semplice o doppio, che porta ad una certa altezza un caminetto; nella fiamma non luminosa si colloca, nella parte più calda, e per mezzo di una reticella di platino foggiata a cucchiaio, del cloruro di sodio (o meglio una miscela preparata mescolando 380 p. di fosfato trisodico cristallizzato e 59 p. di cloruro sodico, e calcinando). Per avere una luce assolutamente monocromatica, si deve poi farla passare attraverso una lamina od una soluzione di bicromato potassico, che nel polarimetro Laurent può inserirsi fra L e P. (fig. 31).

così a zero lo strumento, per procedere ad un'osservazione s'interpone il tubo *T*, di lunghezza esattamente determinata, chiuso alle estremità da due lastrine di vetro e contenente la soluzione da esaminare, e si osserva di nuovo (1). Se il liquido non è otticamente attivo, il campo appare ancora uniforme; se invece il liquido è otticamente attivo, le due metà del campo appaiono illuminate con diversa intensità, e precisamente, se la metà destra è più oscura, si avrà da fare con una sostanza destrogira, mentre se è più oscura la metà sinistra del campo si dedurrà che la sostanza è levogira. Si fa girare allora l'analizzatore, mediante l'apposito bottone, in modo che il nonio si sposti verso la destra nel primo caso, verso la sinistra nel secondo, finche le due metà del campo appaiono di nuovo ugualmente illuminate. A questo punto si legge sulla graduazione l'angolo di deviazione α, e da questo si calcola, mediante le formule sopra riportate, il potere rotatorio specifico della sostanza.

3. Saccarimetri. – Per l'esame delle soluzioni zuccherine si sogliono usare dei polarimetri con una graduazione speciale destinata appunto a questo scopo, e detti perciò *Saccarimetri.*

I modi di graduazione in uso pei saccarimetri sono principalmente due. Nella *scala Soleil* è segnata con 100 la rotazione del piano di polarizzazione data da una lamina di quarzo di 1 mm. di spessore. Invece nella *scala Ventzke,* che è quella comunemente adottata anche da noi, è indicata con 100 la deviazione prodotta da una soluzione di saccarosio puro del peso specifico 1.1 a 17°.5 C., osservata sotto uno spessore di 20 cm.

Da alcuni anni è stata proposta l'adozione di una nuova scala in sostituzione delle precedenti, nella quale si indicherebbe con 100 la deviazione data da una soluzione contenente gr. 20 di saccarosio in 100 cm.^{3}, osservata sotto uno spessore di 20 cm.

a) Peso normale. – Il peso di saccarosio che deve essere contenuto in 100 cm.^{3} di soluzione, perchè questa dia, sotto lo spessore di 20 cm., la deviazione 100 al saccarimetro, dicesi *peso normale.*

Il peso normale per la scala Soleil è stato determinato in tempi diversi da vari autori, con risultati alquanto variabili (fra 16.02 e 16.47); il valore ritenuto più attendibile, ed attualmente adottato in Francia, è di gr. 16.29 (2).

In quanto al peso normale per la scala Ventzke, fu stabilito dapprima che il peso di saccarosio che deve essere sciolto nel volume di

(1) Per la costruzione dei tubi e per le cautele da usarsi nel fare le osservazioni, vedasi oltre quanto si dice pei saccarimetri.

(2) *Sucrerie indigène,* LVI, 1900, pag. 295. V. anche Nasini e Villavecchia: Sul peso normale pei saccarimetri; *Ann. Labor. Chim. Centr. Gabelle,* II, 1893, pag. 47.

100 cm.^{3} (così detti cm.^{3} di Mohr) per avere una soluzione del peso specifico 1.1 a 17°.5 C., è di gr. 26.048; e questo numero fu preso come peso normale dei saccarimetri a scala Ventzke. Per conseguenza ogni grado di questa scala corrisponderà a un contenuto di gr. 0.26048 di saccarosio in 100 cm.^{3}; onde una soluzione che contenga in 100 cm.^{3} il peso normale di un prodotto contenente saccarosio (e nessun'altra sostanza otticamente attiva), osservata nelle stesse condizioni, darà una deviazione tale che il numero letto sulla scala rappresenterà direttamente il per cento di saccarosio nella sostanza.

Occorre precisare cosa debba intendersi sotto la denominazione di *centimetri cubi di Mohr*. Un centimetro cubo di Mohr rappresenta il volume occupato alla temperatura di 17°.5 C. da 1 gr. d'acqua, pesato nell'aria con pesi d'ottone. Dimodochè, tenuto conto del coefficiente di dilatazione dell'acqua, 100 cm.^{3} di Mohr equivalgono a 100.235 centimetri cubi veri (quindi 100 cm.^{3} veri a 17°.5 di soluzione normale di saccarosio ne conterranno gr. 25.987). I palloncini tarati, che si usano nell'analisi degli zuccheri quando si adotta il peso normale suddetto, sono misurati secondo Mohr, e per controllarli devesi verificare che l'acqua distillata contenutavi a 17°.5 fino al segno, pesi esattamente il numero di grammi indicato sul palloncino.

Però è da avvertire che la Commissione internazionale per i metodi unitari di analisi degli zuccheri, nella riunione tenuta a Parigi nel 1900, in base alle deliberazioni dei Congressi internazionali di Chimica applicata, decise di adottare anche nelle analisi degli zuccheri come unità di volume il *centimetro cubo vero* (uguale al volume occupato a 4° C. da un grammo d'acqua pesato nel vuoto) anzichè quello di Mohr; e stabilì che i volumi si dovessero misurare a 20° C., alla quale temperatura si fanno pure le osservazioni polarimetriche. Il peso normale da adottarsi quando si opera in tali condizioni è di gr. 26; cioè la rotazione 100 nei saccarimetri a scala Ventzke si ottiene sciogliendo gr. 26.000 di saccarosio puro, pesati nell'aria con pesi d'ottone (pari a gr. 26.016 pesati nel vuoto), in 100 cm.^{3} veri (uguali al volume di 100 gr. d'acqua a 4° pesati nel vuoto) a 20° C., e polarizzando a 20° in tubo di 20 cm. Per il controllo dei palloncini costruiti secondo questa nuova definizione, basta avvertire che 100 cm.^{3} veri d'acqua a 20° pesano gr. 99.7174, pesati nell'aria con pesi d'ottone (pari a gr. 99.8234 pesati nel vuoto). Basterà quindi empire a 20° il palloncino di acqua distillata fino al segno; il peso dell'acqua, se il palloncino è di 100 cm.^{3} veri a 20°, dovrà essere quello sopra indicato (1).

(1) V. *Zeitschr. des Ver. der deutschen Zucker-Ind.*, 1900 (parte gen.), pag. 537.

È da notare che, in ogni caso, un'approssimazione di alcuni milligrammi nel controllo dei palloncini di 100 cm.^{3} è più che sufficiente, bastando già le usuali variazioni della densità dell'aria a portare una differenza nella terza cifra decimale. Per l'uso comune poi si potranno adoperare quei palloncini il cui errore non superi $\pm$ 0.05 per 100 cm.^{3}.

Riguardo al peso normale per la nuova scala di recente proposta, esso risulta, dalla definizione stessa (V. sopra), di gr. 20.

b) Descrizione degli apparecchi. – Qualunque polarimetro a penombra, opportunamente graduato, può usarsi come saccarimetro. Così i polarimetri Laurent portano spesso sul cerchio graduato, oltre alla graduazione in gradi di cerchio, anche la scala saccarimetrica; di solito quella Soleil, il cui punto 100 corrisponde a 21°40′ di cerchio.

Però i saccarimetri a scala Ventzke, comunemente usati (anch'essi a penombra) sono costruiti secondo un altro sistema, detto di *compensazione*, e possono essere di due tipi principali: *a compensazione semplice* ed a *compensazione doppia*. Si indicherà anzitutto sommariamente la disposizione delle parti ottiche essenziali di questi due tipi

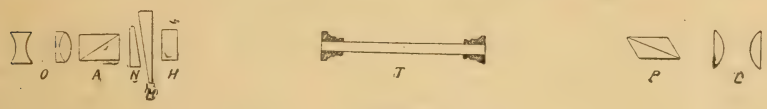

Fig. 33.

di saccarimetri, e quindi si descriverà con maggiori dettagli la costruzione del modello più recente e più perfezionato.

Nei *Saccarimetri a compensazione semplice*, le cui parti ottiche sono schematicamente rappresentate nella fig. 33, i raggi luminosi attraversano anzitutto un sistema di lenti convergenti *L* destinato a concentrarli sul polarizzatore a penombra *P* (costruito secondo il principio di Jellet e Cornu, ovvero secondo Lippich), il quale permette di avere il campo visivo diviso in due zone separate da una linea retta verticale. I raggi così polarizzati attraversano il tubo *T*, contenente la soluzione da esaminare; quindi una laminetta di quarzo *H* a facce parallele, e, successivamente, due lamine di quarzo cuneiformi *M* ed *N* dotate di potere rotatorio di segno contrario a quello della laminetta *H*. Di queste due laminette, che costituiscono il *Compensatore*, una, *N*, è fissa, mentre l'altra, *M*, può scorrere lateralmente, restando sempre parallela a se stessa, in modo da variare lo spessore complessivo di quarzo del compensatore, come se questo fosse formato da un'unica lamina di quarzo a facce parallele il cui spessore potesse farsi variare a piacere. Segue al compensatore il nicol analizzatore *A*, ed infine un cannocchiale oculare *O*. Quando il tubo *T* non è interposto nell'appa-

recchio, e il cuneo mobile *M* è in posizione tale che lo spessore complessivo dei due cunei uguagli quello della lamina *H*, le due metà del campo dell'oculare sono illuminate colla stessa intensità: in tale posizione lo zero della scala (segnata sull'armatura del cuneo mobile) coincide con quello del nonio (segnato sull'armatura del cuneo fisso). Se invece s'interpone il tubo *T* contenente la soluzione zuccherina, le due metà del campo dell'oculare appaiono diversamente illuminate e, per ottenere di nuovo l'uniformità, bisogna spostare il cuneo mobile finchè la differenza di spessore fra la lamina *H* e il sistema *M-N* compensi il potere rotatorio della soluzione. La graduazione della scala è appunto fatta in modo che una soluzione contenente il peso normale di saccarosio puro in 100 cm.^{3}, osservata nelle condizioni prescritte, dia l'uniformità del campo allorchè lo zero del nonio coincide col 100 della scala.

Nei *Saccarimetri a doppia compensazione*, le cui parti ottiche sono schematicamente disegnate nella fig. 34, al posto della la minadi quarzo a facce parallele, che è stata indicata con *H* nel caso precedente, si

Fig. 34.

hanno altre due laminette cuneiformi, una fissa *K* e una mobile *H*, aventi potere rotatorio di segno contrario alle altre due lamine *M* ed *N* (e portanti rispettivamente un altro nonio e la corrispondente scala); le altre parti ottiche corrispondono a quelle già indicate pei saccarimetri a compensazione semplice. Quando, tolto il tubo *T*, gli zeri delle due scale coincidono con quelli dei rispettivi nonii, il campo appare uniformemente illuminato: interponendo invece la soluzione del peso normale di saccarosio in 100 cm.^{3}, e muovendo uno dei cunei mobili, la cui *scala* dicesi *di lavoro*, mentre l'altro, la cui *scala* dicesi *di controllo*, rimane a zero, si avrà di nuovo l'uniformità quando la scala di lavoro segna 100. Dopo ciò, tolta la soluzione, e spostando la scala di controllo fino a riottenere di nuovo l'uniformità del campo, la scala di controllo dovrà segnare lo stesso numero di quella di lavoro.

I modelli di saccarimetri più recenti sono rappresentati nella fig. 36, e le loro parti ottiche sono schematicamente disegnate nella sovrastante fig. 35. Da quest'ultima si scorge che essi sono a doppia compensazione, e solo differiscono da quelli precedentemente descritti per il polarizzatore. Questo, che è costruito secondo il principio di Lippich, è formato da un sistema di tre prismi, e permette di avere il campo visivo diviso in tre zone, anzichè in due, mediante due linee rette ver-

ticali; quando il campo stesso non è uniformemente illuminato, le due zone estreme sono illuminate con uguale intensità, e diversamente dalla zona mediana.

Lo strumento è sostenuto da una base pesante a doppio piede, che gli conferisce una grande stabilità, ed è formato da un tubo orizzontale, la cui parte centrale è foggiata, come in tutti i polarimetri, a guisa di un canale semicilindrico munito di coperchio a cerniera, e destinato a contenere il tubo con la soluzione zuccherina. Ad una estremità dello strumento si trova l'apparecchio polarizzatore, all'altra

Fig. 35.

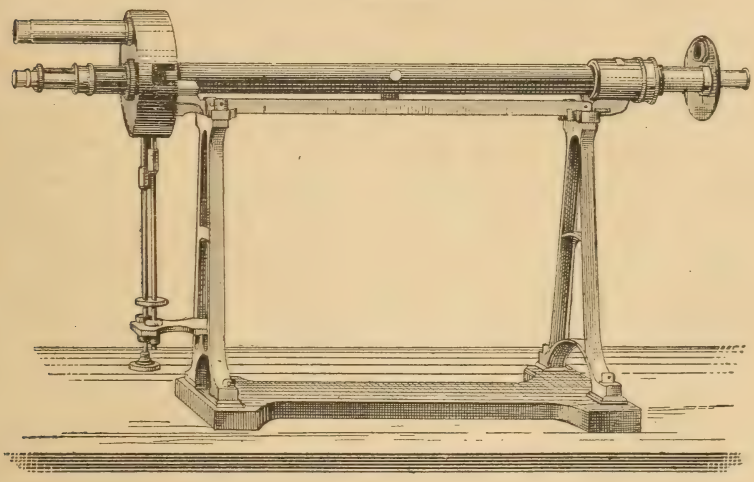

Fig. 36.

l'analizzatore; questo è completamente chiuso in una specie di scatola metallica, onde i cunei e le scale sono preservati dalla polvere e dagli agenti esterni, con incontestabile vantaggio rispetto ai modelli di saccarimetri meno recenti, in cui queste parti sono scoperte. I cunei mobili si spostano mediante due lunghe viti, visibili a sinistra e in basso nella fig. 36 (la vite più bassa comanda la scala di lavoro, quella più alta la scala di controllo); le scale e i rispettivi nonii, che sono tracciati sulla parte superiore dell'armatura metallica dei cunei, vengono riflessi nel campo di un separato cannocchiale, posto al disopra dell'oculare, e anch'esso visibile, a sinistra, nella figura.

Prima di adoperare l'apparecchio, occorre controllarlo. Per verificare lo zero, basta osservare se, essendo la scala di controllo a zero, e muovendo la scala di lavoro finchè le zone del campo appaiono illuminate con uguale intensità, anche la scala di lavoro si trova a zero: in caso contrario, si può regolare l'apparecchio spostando cautamente uno dei cunei fissi mediante un'apposita chiavetta. Per controllare il 100 od alti punti della scala, si fanno delle osservazioni, servendosi di soluzioni di saccarosio puro di titolo determinato (1), ovvero di apposite lamine di quarzo di rotazione esattamente conosciuta, avvertendo di seguire tutte le norme che saranno in seguito indicate circa il modo di procedere alle osservazioni.

c) Lampade. – Venendo ora a considerare brevemente gli accessori del saccarimetro, si tratta anzitutto delle lampade. I saccarimetri a compensazione non richiedono per le osservazioni la luce gialla come quelli del tipo Laurent; onde si adopera per essi la luce bianca, che deve essere viva e costante. I tipi più vecchi di lampade a tal uopo adoperate erano a gas o a petrolio, formate da più fiamme a ventaglio poste una dietro l'altra, e chiuse in un cilindro metallico annerito, che lasciava passare la luce solo anteriormente da un'apertura circolare. Questa era di solito munita di una lente, detta di condensazione, la cui presenza è stata però riconosciuta inopportuna, perchè non fa che turbare l'andamento dei raggi luminosi nell'apparecchio. Le lampade di tipo più recente sono invece lampade a gas (o eventualmente a spirito) munite di reticella ad incandescenza, e collocate in un cilindro metallico annerito che ha anteriormente un'apertura chiusa da un vetro smerigliato; ovvero lampade elettriche ad incandescenza di molta intensità luminosa (32 o 50 candele), di vetro smerigliato, e chiuse anch'esse in un cilindro di metallo; queste hanno il grande vantaggio di esser poco calorifiche e di non far variare quindi notevolmente la temperatura dell'ambiente e dello strumento, ciò che è specialmente importante quando si hanno da fare molte osservazioni successive (2).

La sorgente luminosa deve essere collocata nella direzione dell'asse dello strumento, in modo da illuminare uniformemente il campo visivo, e a distanza conveniente perchè le osservazioni riescano il più possibilmente nitide; e non dev'essere più spostata nel corso delle osservazioni stesse (3).

---

(1) Il saccarosio da adoperarsi per questo controllo si cristallizza più volte dall'acqua, poi si precipita dalla soluzione acquosa mediante alcool, e infine si secca a 60-70° sino a peso costante. Non deve contenere acqua e ceneri in quantità sensibile, e non deve dare alcuna reazione col liquido di Soldaini (V. oltre, Metodo chimico, pag. 85, nota 2).

(2) Si costruiscono anche apparecchi d'illuminazione elettrici che sono collegati in modo stabile al polarimetro stesso.

(3) Più precisamente, la distanza dalla lampada allo strumento dev'essere tale che l'immagine

È qui da avvertire che in taluni casi, specialmente quando si devono osservare liquidi quasi incolori, può aversi l'inconveniente che le zone del campo visivo si presentino di un colore alquanto diverso, che non permette di apprezzare esattamente le differenze d'intensità luminosa. Si può ovviare a tale inconveniente introducendo nel cannocchiale oculare un'apposita laminetta di bicromato potassico, o meglio interponendo fra la lampada e il saccarimetro una cassettina di vetro a facce parallele (il cosidetto filtraraggi di Landolt), contenente una soluzione acquosa dello stesso sale (1); in tal modo i raggi più rifrangibili vengono assorbiti, e il campo assume una tinta gialla uniforme.

d) Tubi saccarimetrici. – I tubi saccarimetrici sono generalmente di vetro; essi hanno di solito la lunghezza di 20 cm.; ve ne sono però anche di lunghezza maggiore (30, 40, 50 e 60 cm.) per liquidi di piccolo potere rotatorio, e minore (10, 5, 2½ cm.) per liquidi molto colorati. Essi si chiudono alle estremità mediante dischi di vetro tenuti a posto da chiusure a vite (ovvero a molla o a semplice sfregamento), guarnite internamente di un anello di gomma elastica. È importante che la lunghezza dei tubi sia rigorosamente esatta, il che si verifica mediante appositi apparecchi di controllo, fondati, come la macchina a dividere, sull'impiego d'una vite micrometrica (2). I tubi stessi devono essere tagliati alle estremità con piani esattamente perpendicolari all'asse del tubo; i vetrini di chiusura devono avere le facce perfettamente piane e parallele, ed essere fatti di vetro limpido e otticamente inattivo. I tubi vanno riempiti immediatamente prima dell'osservazione, e subito dopo si devono accuratamente pulire.

Per riempirli, dopo essersi assicurati che essi siano puliti e bene asciutti, si chiudono anzitutto ad una delle estremità, si appoggiano verticalmente in modo che l'estremità aperta sia in alto, e vi si versa la soluzione finchè essa formi all'apertura superiore del tubo un menisco convesso. Si adatta quindi il dischetto di vetro facendolo scorrere orizzontalmente sull'orlo del tubo, e scacciando così il liquido eccedente, che in pari tempo si assorbe con una strisciolina di carta da filtro. Si chiude immediatamente con la cerniera a vite, che si stringe

---

della punta di un filo posto immediatamente innanzi alla sorgente luminosa, si formi nettamente su un foglio di carta bianca appoggiato al diaframma dell'analizzatore; in ogni caso tale distanza non deve essere minore di 15 cm., affinchè il calore della lampada non danneggi le parti ottiche dell'apparecchio o non alteri i risultati delle osservazioni.

(1) Per avere delle osservazioni saccarimetriche confrontabili, si dovrebbe sempre interporre la soluzione sopraindicata di bicromato. Questa dovrebbe avere una concentrazione del 6% e uno spessore di 1.5 cm.

(2) Fra i tubi usualmente adoperati, cioè di 20 cm., non sono da adoperarsi quelli la cui lunghezza differisca da 20 cm., più d mm. 0.1; od almeno sarà in tal caso necessaria una correzione nei risultati delle osservazioni.

quanto basta perchè la chiusura sia perfetta, senza però stringerla esageratamente.

Per controllare, ove occorra, la temperatura del liquido, appena eseguite le osservazioni, si apre il tubo da una parte e vi si immerge un termometro. Meglio ancora, nei casi in cui le variazioni di temperatura influiscono notevolmente sui risultati, si possono usare tubi speciali muniti di una diramazione a T in cui si colloca un tappo attraversato da un termometro, e racchiusi da un involucro metallico in cui si fa circolare acqua a temperatura costante.

Per esaminare successivamente e rapidamente diversi liquidi, come spesso occorre negli zuccherifici, si sono ideati dei tubi detti a polarizzazione continua, muniti di due tubulature verso le estremità; aspirando da una di esse, che è collegata a un tubo di gomma piegato a sifone, il liquido entra dall'altra; eseguita l'osservazione si fa uscire il liquido e se ne introduce un'altro per osservarlo, e così di seguito.

e) Modo di fare le osservazioni. – Le osservazioni polarimetriche devono farsi in una camera oscura, possibilmente a pareti nere.

Collocata la lampada nella posizione conveniente, si osserva il campo dell'apparecchio, per mezzo del cannocchiale oculare, avendo cura che il corpo dell'osservatore si trovi in posizione comoda e naturale, in modo da osservare guardando nella direzione dell'asse dell'apparecchio; l'occhio deve distare 1–3 cm. dal cannocchiale.

Muovendo opportunamente l'oculare ed una delle due viti sottostanti, si adatta lo strumento alla propria vista, in modo da vedere la separazione fra le zone verticali del campo (due o tre a seconda dei saccarimetri) in forma di linea retta e sottile. Il campo deve essere inoltre perfettamente circolare, e ben illuminato in tutta la sua estensione; se ciò non avviene, si potrà pervenirvi col muovere opportunamente la lampada.

Compiute queste operazioni preliminari, si procede alle osservazioni, avvertendo che, per apprezzare con sicurezza le piccole differenze di uniformità del campo, è opportuno, fra una osservazione e l'altra riposare l'occhio per circa mezzo minuto.

Considerando in particolare i saccarimetri a scala Ventzke, ciascuna scala di essi si estende da 0 a + 100 dalla parte dei numeri positivi, da 0 a — 30 dalla parte dei numeri negativi; il nonio è diviso in 10 parti, la cui lunghezza complessiva equivale a 9 divisioni della scala.

Per fare le letture, si osserva anzitutto se una divisione della scala coincide esattamente con lo zero del nonio; in tal caso il numero di cotesta divisione indica senz'altro il numero di gradi da segnarsi. In caso contrario si segnerà, come numero intero, il grado della scala che pre-

cede immediatamente lo zero del nonio, e come numero dei decimi, la divisione del nonio che coincide con una di quelle della scala, contando a partire dallo zero ovvero dal 10 del nonio, secondochè la lettura è positiva o negativa. Se le scale sono abbastanza chiare ed ingrandite, si possono apprezzare anche i mezzi decimi.

ESEMPI: Alcuni esempi, riferentisi alle figure qui sotto, chiariranno meglio il modo di fare le letture.

Fig. 37.

Nella fig. 37, lo zero del nonio è fra le divisioni + 25 e + 26, e la divisione 3ª del nonio coincide con una divisione della scala; onde si leggerà + 25,3.

Fig. 38.

Nella fig. 38, lo zero del nonio è fra le divisioni — 4 e — 5 della scala, e la divisione 4ª del nonio (cioè 6ª contando dal 10 verso lo 0) coincide con una divisione della scala; onde si dovrà leggere — 4,6.

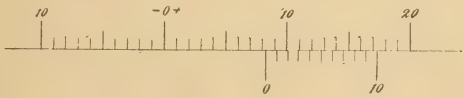

Fig. 39.

Nella fig. 39, lo zero del nonio è fra le divisioni + 8 e + 9 della scala; nessuna divisione del nonio coincide precisamente con una della scala, ma le divisioni 2ª e 3ª del nonio sono ambedue comprese fra due stesse divisioni consecutive (la 10ª e la 11ª) della scala, onde se vi fossero segnate le divisioni corrispondenti ai mezzi gradi, quella 2,5 del nonio coinciderebbe con una divisione (la 10,5) della scala; perciò si leggerà + 8,25.

Le osservazioni si fanno in modo diverso secondo che si adopera un saccarimetro a compensazione semplice o doppia.

a) Se si ha un saccarimetro a compensazione semplice, si procede così:

1º Si gira la vite della scala finchè il campo appaia uniformemente illuminato; e, con piccoli movimenti in ambo i sensi, si arriva

al punto preciso in cui la separazione fra le due zone del campo non si vede più o si vede il meno possibile. Si legge allora la scala, che deve segnare zero se l'apparecchio è perfettamente regolato; se si ha una differenza, e se non si vuole eliminarla regolando l'apparecchio con l'apposita chiavetta, si legge per mezzo del nonio, tenendo conto del segno.

2° Si colloca il tubo con la soluzione nel saccarimetro, e si gira la vite finchè il campo appaia di nuovo uniformemente illuminato. Si legge nuovamente la scala, e alla lettura fatta si aggiunge o si toglie il risultato della precedente, secondo che sono di segno contrario o dello stesso segno.

b) Se si ha un saccarimetro a doppia compensazione, si procede così:

1° Si colloca il tubo con la soluzione nel saccarimetro; si pone esattamente a zero la scala di controllo e si gira la vite (più bassa) corrispondente alla scala di lavoro, finchè il campo appare uniforme; si legge allora la scala di lavoro.

2° Si toglie il tubo, si riporta il campo all'uniformità girando la vite (più alta) della scala di controllo, e si legge quest'ultima, che darà un numero eguale o prossimo a quello della lettura precedente.

3° Si rimette il tubo nel saccarimetro, si riporta il campo all'uniformità muovendo la vite della scala di controllo, e si legge questa ultima, che segnerà un numero eguale o prossimo allo zero.

4° Si toglie ancora il tubo, si riporta il campo all'uniformità colla scala di lavoro, e si legge quest'ultima, che darà pure un numero eguale o vicino allo zero.

Eseguite le quattro letture, si calcola il risultato facendo la media delle due prime e quella delle altre due (tenendo conto dei segni); quindi si addizionano o si sottraggono le due medie secondochè sono di segno contrario o dello stesso segno.

ESEMPI: Le regole ora esposte sono chiarite dai seguenti esempi:

A	Letture:	(1ª) + 89.3	(3ª) + 0.1
		(2ª) + 89.5	(4ª) — 0.2
	Medie:	+ 89.4	— 0.05
	Risultato:	+ 89.45	
B	Letture:	(1ª) + 45.15	(3ª) + 0.05
		(2ª) + 45.25	(4ª) + 0.15
	Medie:	+ 45.20	+ 0.10
	Risultato:	+ 45.10	
C	Letture:	(1ª) — 7.10	(3ª) 0
		(2ª) — 7.15	(4ª) — 0.05
	Medie:	— 7.13	— 0.03
	Risultato:	— 7.10	

4. Costanti polarimetriche dei principali zuccheri. – Nella Tabella XIV (V. pag. 92) sono riunite le costanti polarimetriche degli zuccheri che più comunemente si possono incontrare nell'analisi di prodotti commerciali; e sulle quali si premette qui un breve cenno.

a) Costanti pei polarimetri in gradi di cerchio. – Il potere rotatorio specifico dei diversi zuccheri è stato determinato da vari autori, ed è stata pure studiata la sua variazione con la concentrazione e con la temperatura. Nella tabella citata sono anzitutto riportati, in una prima colonna, i valori di $[\alpha]_D^{20}$ ritenuti più attendibili; i quali per quegli zuccheri il cui potere rotatorio varia sensibilmente con la concentrazione, devono intendersi come valori medii per le concentrazioni più usuali (10–15% circa).

In quanto alle variazioni che i detti poteri rotatori subiscono col variare della concentrazione e della temperatura, è da notare quanto segue.

Per il *saccarosio*, il valore + 66.5 dato nella tabella si può ritenere quasi costante almeno per concentrazioni fino a quella normale (26 gr. in 100 cm.^{3}), ed è ricavato dalla formula (1):

$$[\alpha]_D^{20} = 66.438 + 0.010312\, p - 0.00035449\, p^2$$

ove p è il percento in peso di saccarosio nella soluzione, e che vale per i valori di p compresi fra 3 e 65. Anche la variazione con la temperatura non è molto notevole; per concentrazioni vicine a quella normale, e per temperature fra 10° e 32°, dai dati di Schönrock (2) si calcola che il potere rotatorio specifico del saccarosio diminuisca di 0.0144 per ogni grado di aumento della temperatura.

Per lo *zucchero invertito*, la variazione del potere rotatorio con la concentrazione è abbastanza notevole, e ancor più quella con la temperatura.

La variazione con la concentrazione è espressa dalle seguenti formule (3):

$$[\alpha]_D^{20} = -19.447 - 0.06068\, p + 0.000221\, p^2$$

ove p è il percento in peso di zucchero invertito nella soluzione, e che vale per i valori di p compresi fra 9 e 68; ovvero:

$$[\alpha]_D^{20} = -19.657 - 0.03611\, c$$

ove c è il peso di zucchero invertito in 100 cm.^{3}, e che vale fino a $c = 35$.

(1) Nasini e Villavecchia: Sul peso normale pei saccarimetri; *Ann. Labor. chim. Centr. Gabelle*, Vol. II, 1893, pag. 47.

(2) *Zeitschr. des Ver. der deutschen Zucker-Ind.*, 1900, L, pag. 413-434.

(3) Gubbe: *Zeitschr. des Vereins für Rübenzucker-Ind.*, 1884, XXXIV, pag. 1345.

Il valore — 20.2 dato nella tabella è ricavato da queste formule, per concentrazioni intorno al 15%.

La variazione con la temperatura è indicata dalla formula seguente, che vale fra 0° e 30°, e dalla quale si deduce, per temperature vicine a 20°, una diminuzione del potere rotatorio di circa 0.31 per l'aumento di 1° di temperatura:

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0.30406\,(t - 20) + 0.001654\,(t - 20)^2.$$

Per il *glucosio*, il potere rotatorio specifico varia alquanto con la concentrazione, mentre la temperatura ha su esso un'influenza trascurabile. Il valore + 52.8, dato nella tabella, si può ritenere abbastanza esatto per concentrazioni dal 10 al 15%, come risulta dalla formula (1):

$$[\alpha]_D = 52.50 + 0.018796\,p + 0.00051683\,p^2$$

ove p è il percento in peso di glucosio (anidro) nella soluzione.

Per il *levulosio* o *fruttosio*, il potere rotatorio specifico varia molto notevolmente con la concentrazione e con la temperatura; i dati che si hanno riguardo ad esso sono meno sicuri e concordanti di quelli che si riferiscono ad altri zuccheri, anche a causa della difficoltà di averlo cristallizzato e puro. Il valore — 93 dato nella tabella, che si accorda anche abbastanza con quelli adottati per il glucosio e lo zucchero invertito, è ricavato, per concentrazioni intorno al 10%, dalla formula (2):

$$[\alpha]_D^{20} = -(91.90 + 0.111\,p)$$

ove p è il percento in peso di levulosio nella soluzione, e che vale per i valori di p compresi fra 3 e 30. In quanto alla variazione con la temperatura, si può ritenere che, per le concentrazioni medie, l'aumento di 1° di temperatura faccia diminuire il potere rotatorio specifico del levulosio di 0.67.

Per il *maltosio*, la variazione del potere rotatorio specifico con la concentrazione e con la temperatura è espressa dalla seguente formula (3):

$$[\alpha]_D^t = 140.375 - 0.01837\,p - 0.095\,t$$

nella quale p è il percento in peso di maltosio (anidro) nella soluzione, e t la temperatura; da essa si ricava, per le usuali concentrazioni e a 20°, il valore + 138.2 dato nella tabella.

(1) Tollens: *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1884, XVII, pag. 2238.
(2) Ost: *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1891, XXIV, pag. 1636.
(3) Meissl: *Journ. für prakt. Chemie*, serie 2ª, Vol. XXV, pag. 114.

Per il *lattosio*, la variazione del potere rotatorio specifico con la concentrazione è trascurabile, e si può prendere (1) $[\alpha]_D^{20} = + 52.53$ per il lattosio idrato, $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O$. In quanto alla variazione con la temperatura, si può ritenere che per 1° di aumento di questa il potere rotatorio specifico del lattosio diminuisca di 0.075.

Per il *raffinosio*, il potere rotatorio specifico varia ben poco con la concentrazione e con la temperatura, e si può ritenere uguale a + 104.5 per il raffinosio idrato, $C_{18} H_{32} O_{16} + 5 H_2 O$ (2). Esso è dunque 1.5715 volte quello del saccarosio, mentre il potere rotatorio del raffinosio anidro risulterebbe 1.852 volte quello del saccarosio; il potere rotatorio del raffinosio anidro è 1.1786 volte quello del raffinosio idrato.

Dai poteri rotatori specifici medii adottati, sono calcolati, per ciascuno zucchero, gli altri dati relativi alle osservazioni polarimetriche in gradi di cerchio, riportati nella tabella XIV; e cioè i grammi di sostanza che sciolti nel volume di 100 cm.³ (veri), a 20° C. e in tubi di 20 cm., deviano 1° di cerchio, ed i gradi di cerchio deviati, nelle stesse condizioni, da 1 gr. di sostanza sciolto in 100 cm.³ (veri). Naturalmente per quegli zuccheri il cui potere rotatorio specifico varia notevolmente con la concentrazione e con la temperatura, questi dati sono esatti solo per la temperatura di 20° e per le concentrazioni usuali alle quali si riferisce il potere rotatorio specifico da cui sono calcolati.

b) Costanti saccarimetriche. – Nella tabella XIV sono anche indicate, per ciascuno zucchero, le analoghe costanti relative alle osservazioni nei saccarimetri a scala Ventzke, tanto pre il caso in cui si misurino i volumi in cm.³ veri a 20°, come per quello in cui si adottino i cm.³ Mohr. Fra tali costanti, quelle per il *saccarosio* risultano dal peso normale (gr. 26 o 26.048, V. indietro) che serve di base alla scala saccarimetrica, e si possono considerare valevoli per qualunque concentrazione (3). In quanto all'influenza della temperatura sulla rotazione data dal saccarosio nei saccarimetri, essa in generale può trascurarsi; in ogni modo sarà bene di non allontanarsi molto dai 20°, od almeno di fare le letture polarimetriche alla stessa temperatura a cui si fece la soluzione. Se invece la soluzione fu fatta a 20° e le osservazioni si fanno a *t*° (alla quale temperatura si trovino anche i quarzi del compensatore), nel caso di una soluzione del peso normale in 100 cm.³ si dovrebbe,

(1) Schmöger: *Ber. deutsch. chem. Ges.*, Vol. XIII, pag. 1922; Parcus e Tollens, *Liebig's Annalen der Chemie*, Vol. 257, pag. 170; Denigès e Bonnans, *Journ. de pharm. et chim.*, serie 5ª, vol. 17, pag. 363.

(2) Tollens: *Liebig's Annalen der Chemie*, Vol. 232, pag. 169.

(3) Da esse si deduce che, per il saccarosio, 1° Ventzke (adoperando i cm.³ Mohr) equivale a 0.°3465 di cerchio; tale rapporto varia alquanto da una sostanza all'altra per il variare del potere dispersivo, ma pei diversi zuccheri non è in generale molto differente.

secondo Schönrock (1), aggiungere alla rotazione osservata a t^0, il valore 0.061 (t — 20).

Le costanti saccarimetriche dello *zucchero invertito* si fondano sul fatto che una soluzione di saccarosio contenente il peso normale in 100 cm.^{3}, cioè che devia + 100, contiene dopo inversione gr. 27.419 di zucchero invertito se si era preso il peso normale di gr. 26.048, e gr. 27.369 se si era preso quello di gr. 26; e che tale soluzione invertita, portata al volume doppio e osservata in tubo di 20 cm., devia —16.33 a 20°. Onde il peso di zucchero invertito derivante dal peso normale del saccarosio, sciolto in 100 cm.^{3} e osservato in tubo di 20 cm., devierebbe (non tenendo conto del variare del potere rotatorio specifico con la concentrazione) — 32.66 a 20°. La variazione per ogni grado di temperatura è 0.5, onde la rotazione della soluzione suddetta alla temperatura t^0 può esprimersi con — 42.66 + 0.5 t, essendo — 42.66 la rotazione a 0°. Le costanti riportate nella tabella XIV e ricavate da questi dati sono esatte naturalmente soltanto per concentrazioni vicine alla suindicata (2).

Per il *glucosio*, il peso normale (cioè il peso che sciolto in acqua e portato a 100 cm.^{3} devierebbe + 100° Ventzke alla temperatura di 20° e in tubo di 20 cm.), calcolato dal potere rotatorio specifico medio già indicato, in rapporto a quello del saccarosio, è di gr. 32.81 misurando il volume in cm.^{3} Mohr, e 32.75 misurandolo in cm.^{3} veri a 20°; da questi valori sono calcolate le costanti della tabella, che naturalmente sono esatte per le concentrazioni a cui si riferisce il potere rotatorio specifico medio adottato.

Per il *levulosio*, le costanti saccarimetriche sono calcolate da quelle del glucosio e dello zucchero invertito; ma è da notare che la forte variazione del potere rotatorio con la concentrazione e con la temperatura rende poco sicure le determinazioni di questo zucchero basate su osservazioni polarimetriche.

Le costanti del *maltosio* derivano dal suo peso normale, che è gr. 12.55 se si misura il volume in cm.^{3} veri, e 12.58 se si misura in cm.^{3} Mohr; quelle del *lattosio* (idrato), dal peso normale di esso, che si può prendere rispettivamente uguale a gr. 32.88 e 32.95 (3); quelle del *raffinosio* (idrato) dal peso normale che è rispettivamente gr. 16.545 e 16.576, e da esse sono dedotte quelle del raffinosio anidro.

Nelle determinazioni polarimetriche occorre sempre tener conto

(1) *Zeitschr. des Ver. der deutschen Zucker-Ind.*, 1901, LI, pag. 106; 1903, LIII, pag. 650.

(2) V. anche la nota 2 a pag. 95.

(3) Secondo calcoli più attendibili, il peso normale del lattosio sarebbe gr. 32.91 pei cm.^{3} veri e 32.97 pei cm.^{3} Mohr; ma si sono mantenute le cifre date nel testo, che sono quelle finora comunemente adoperate nei nostri laboratori, essendo le differenze praticamente appena sensibili.

della multirotazione, presentata in massimo grado dal glucosio, e in minor grado dal levulosio, dallo zucchero invertito, dal maltosio, dal lattosio. Le soluzioni di questi zuccheri non assumono perciò un potere rotatorio costante se non dopo circa 24 ore dacchè furono preparate, o dopo un tempo più breve a temperatura elevata.

4. Metodo chimico.

1. Liquido di Fehling. – Il metodo chimico per la determinazione degli zuccheri si basa sul potere riducente verso una soluzione alcalina di rame, posseduto in diversa misura da parecchi zuccheri, ed in particolare da tutti quelli dei quali qui si tratta, eccettuati il saccarosio ed il raffinosio. La riduzione si manifesta colla formazione d'un precipitato rosso di ossidulo di rame. La soluzione ramica generalmente adoperata è il *Liquido di Fehling*, il quale consta di due soluzioni da mescolarsi al momento di usarle. Esse si preparano come segue:

1ª Si sciolgono in acqua gr. 69.278 di solfato di rame puro cristallizzato ($Cu\,S\,O_4 + 5\,H_2\,O$), portando il volume ad un litro (1).

Il solfato di rame da adoperarsi per la preparazione di questa soluzione si purifica cristallizzandolo ripetutamente dalla soluzione acquosa, avvertendo di agitare la soluzione durante la cristallizzazione; quindi lo si fa asciugare all'aria fra carta bibula. Prima di adoperarlo è opportuno controllarne il contenuto in rame mediante una determinazione elettrolitica (V. a Prodotti chimici, Vol. I; Solfato di rame): il solfato puro cristallizzato deve contenere 25.46% di rame.

2ª Si sciolgono gr. 346 di sale di Seignette e gr. 100 di idrato sodico in acqua, portando il volume ad un litro.

Le due soluzioni si conservano separatamente in bocce chiuse da un turacciolo di gomma attraverso al quale passa la pipetta che serve a prelevare la soluzione. Le soluzioni vengono rispettivamente prelevate a volumi uguali e mescolate al momento di usarle (2).

La determinazione degli zuccheri riduttori col liquido di Fehling,

---

(1) La concentrazione della soluzione ramica era in origine basata sull'ipotesi che 1 mol. di glucosio (o di zucchero invertito o di levulosio) riducesse 5 mol. di solfato di rame, ciò che vale soltanto con lontana approssimazione; ed era calcolata (con pesi atomici antichi) in modo che 100 cm.³ della soluzione ramica, con la quantità corrispondente della soluzione alcalina, fossero ridotti da 1 gr. dei detti zuccheri. Alcuni autori hanno proposto delle concentrazioni un poco diverse dalla suindicata, che è quella da noi comunemente adottata.

(2) Il liquido di Fehling presenta l'inconveniente di essere, per quanto minimamente, ridotto anche dal saccarosio; onde nella ricerca qualitativa di piccole quantità di zuccheri riducenti, si può con vantaggio sostituirlo col *Liquido di Soldaini*, che si prepara così: Si sciolgono in acqua 150 gr. di bicarbonato potassico e 101,4 gr. di carbonato neutro potassico, si aggiungono alla soluzione ottenuta 100 cm.³ della stessa soluzione di solfato di rame che serve alla preparazione del liquido di Fehling, e si porta il volume con acqua ad un litro.

può farsi con un metodo ponderale ovvero volumetricamente, seguendo i procedimenti indicati qui appresso.

2. Determinazione ponderale degli zuccheri col liquido di Fehling. – I metodi ponderali che usualmente si seguono consistono nel raccogliere l'ossidulo di rame che precipita facendo bollire la soluzione zuccherina col liquido di Fehling, ridurlo a rame metallico e pesare quest'ultimo. Occorre tener presente che questi procedimenti non danno risultati attendibili se non seguendo esattamente il modo di operare prescritto per ciascuno di essi, specialmente riguardo alla diluizione e al volume delle soluzioni, alla durata dell'ebollizione e al modo di filtrare.

Si espone ora, prima di tutto, il procedimento generale da seguire in tutti i casi, e poi, per ogni singolo caso, i dettagli numerici relativi alle quantità di soluzioni da prendere e alla durata dell'ebollizione.

1. Procedimento generale. – In un matraccio conico da 250-300 cm.^{3} si versano, mediante due burette o pipette, volumi uguali di ciascuna delle due soluzioni di Fehling, quali saranno indicati pei singoli casi, ed il volume d'acqua distillata prescritto, e si scalda sopra una fiamma a gas, poggiando il palloncino sopra una piastra di cartone d'amianto munita di un'apertura circolare del diametro di cm. 6.5, che posa a sua volta su di una rete metallica.

La soluzione della sostanza da esaminare si aggiunge in taluni casi quando il liquido comincia a bollire, in altri fin dal principio; e si mantiene l'ebollizione, coll'aiuto d'un orologio o d'un contasecondi, esattamente per il numero di minuti prescritto, incominciando a contare dal momento in cui comincia l'ebollizione dopo l'aggiunta della soluzione zuccherina. Trascorso il tempo prescritto, si toglie la fiamma, si aggiungono subito circa 100 cm.^{3} di acqua distillata fredda, precedentemente bollita, e si filtra immediatamente attraverso un tubo ad amianto (del quale si dà più avanti la descrizione dettagliata), con aspirazione, avendo cura di mantenere il tubo sempre pieno di liquido. Si lava poi senza interruzione l'ossidulo di rame 12–15 volte, con acqua calda e bollita, adoperandone in tutto 300–400 cm.^{3}, e portando intanto le ultime particelle di ossidulo nel tubo coll'aiuto d'una penna. Da ultimo, lasciata sgocciolare tutta l'acqua, si lava ancora il filtro due o tre volte con alcool e poi due o tre volte con etere (ben neutri), lo si secca rapidamente in stufa, e lo si calcina leggermente mentre vi si fa passare, mediante una pompa collegata all'estremità sottile, una moderata corrente d'aria per trasformare l'ossidulo di rame in ossido.

Quindi, lasciato raffreddare il tubo, se ne chiude l'estremità più larga con un tappo attraversato da un tubetto che porta una corrente d'idrogeno puro e secco, e tenendo il tubo leggermente inclinato, lo

si scalda con una piccola fiamma, finchè l'ossido di rame è completamente ridotto a rame metallico, e non si condensa più acqua nella parte fredda del tubo. Lo si lascia allora raffreddare in corrente d'idrogeno, poi in essiccatore, e si pesa. Dal peso del rame si deduce, mediante le tabelle date per ogni singolo caso, quello dello zucchero presente.

I tubi ad amianto per filtrare constano (fig. 40) di un tubo di vetro infusibile a pareti resistenti, lungo circa cm. 12 e avente un diametro di circa cm. 2, aperto da una parte e affilato dall'altra in un tubo sottile del diametro di circa 6 mm., lungo 8 a 10 cm., e tagliato obliquamente all'estremità. Per preparare il tubo per la filtrazione, si colloca in fondo alla parte larga di esso un cono di rete di platino, indi vi si sovrappone uno strato di circa 2 cm. di amianto. Questo deve essere prima lavato a caldo con soda caustica, con acido cloridrico, con acido nitrico e con acqua; lo si versa, così spappolato nell'acqua, nel tubo, si lava abbondantemente con acqua, coll'aiuto di una pompa d'aspirazione; da ultimo si lava ancora con alcool ed etere, si secca in stufa e si calcina cautamente fino a peso costante. Per procedere ad una filtrazione, si innesta il tubo, così preparato e tarato, in un tappo di gomma che chiude un matraccio conico a spesse pareti, munito di una tubulatura laterale collegata ad una pompa ad acqua; alla sommità del tubo ad amianto si adatta un tappo nel cui foro passa un imbutino, si empie a metà il tubo di acqua, e facendo agire la pompa, si comincia a versare il liquido contenente in sospensione l'ossidulo di rame, continuando poi a versarvelo come è stato detto più indietro.

Fig. 40.

2. Determinazione dei singoli zuccheri.

a) *Glucosio.* – Si adoperano 30 cm.^{3} di ciascuna delle due soluzioni di Fehling e 60 cm.^{3} d'acqua; quando il liquido bolle, si aggiungono 25 cm.^{3} della soluzione della sostanza da esaminare, preparata in modo che non contenga più di 1% di glucosio; e si fa bollire per due minuti, procedendo poi nel modo già descritto. Dal peso di rame trovato si deduce quello del glucosio presente nei 25 cm.^{3} di soluzione zuccherina adoperati, mediante la Tabella X.

b) *Levulosio.* – Si procede esattamente come per il glucosio, e si adopera la tabella di Hönig e Jesser (1).

c) *Zucchero invertito.* – Si mescolano 25 cm.^{3} di ciascuna delle due soluzioni di Fehling, ed un volume tale della soluzione da esaminare, che non contenga più di gr. 0.245 di zucchero invertito; si com-

(1) *Zeitschr. des Ver. für die Rübenzuckerind.*, 1888, XXXVIII, pag. 1036.

pleta con acqua il volume di 100 cm.³, e si scalda all'ebollizione, che si mantiene poi per 2 minuti. Lo zucchero invertito presente nella soluzione adoperata, si deduce dal rame pesato mediante la Tabella XI.

d) *Maltosio.* – Si mescolano 25 cm.³ di ciascuna delle due soluzioni di Fehling e 25 cm.³ di una soluzione della sostanza in esame, preparata in modo che non contenga più di 1% di maltosio; si scalda all'ebollizione, e si mantiene questa per 4 minuti. La quantità di maltosio corrispondente al rame trovato si deduce dalla Tabella XII.

e) *Lattosio.* – Si mescolano 25 cm.³ di ciascuna delle due soluzioni di Fehling, ed un volume tale della soluzione in esame, che non contenga più di gr. 0.3 di lattosio; si completa con acqua il volume di 150 cm.³, e si scalda all'ebollizione, mantenendo questa per 6 minuti. La Tabella XIII permette di dedurre, dal rame pesato, il lattosio idrato ($C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O$) presente nella soluzione zuccherina adoperata.

TABELLA X.

Glucosio corrispondente al rame pesato (Allihn).

Rame mg.	Glucosio mg.	Rame mg.	Glucosio mg.	Rame mg.	Glucosio mg.	Rame mg.	Glucosio mg.	Rame mg.	Glucosio mg.
10	6.1	105	53.5	200	102.6	290	151.0	380	201.4
15	8.6	110	56.0	205	105.3	295	153.8	385	204.3
20	11.0	115	58.6	210	107.9	300	156.5	390	207.1
25	13.5	120	61.1	215	110.6	305	159.3	395	210.0
30	16.0	125	63.7	220	113.2	310	162.0	400	212.9
35	18.5	130	66.2	225	115.9	315	164.8	405	215.8
40	20.9	135	68.8	230	118.5	320	167.5	410	218.7
45	23.4	140	71.3	235	121.2	325	170.3	415	221.6
50	25.9	145	73.9	240	123.9	330	173.1	420	224.5
55	28.4	150	76.5	245	126.6	335	175.9	425	227.5
60	30.8	155	79.1	250	129.2	340	178.7	430	230.4
65	33.3	160	81.7	255	131.9	345	181.5	435	233.4
70	35.8	165	84.3	260	134.6	350	184.3	440	236.3
75	38.3	170	86.9	265	137.3	355	187.2	445	239.3
80	40.8	175	89.5	270	140.0	360	190.0	450	242.2
85	43.4	180	92.1	275	142.8	365	192.9	455	245.2
90	45.9	185	94.7	280	145.5	370	195.7	460	248.1
95	48.4	190	97.3	285	148.3	375	198.6	465	251.1
100	50.9	195	100.0						

Tabella XI.

Zucchero invertito corrispondente al rame pesato (Meissl).

Rame mg.	Zucchero invertito mg.	Rame mg.	Zucchero invertito mg.	Rame mg.	Zucchero invertito mg.	Rame mg.	Zucchero invertito mg.	Rame mg.	Zucchero invertito mg.
90	46.9	160	84.3	230	123.2	300	163.8	370	206.1
95	49.5	165	87.0	235	126.0	305	166.8	375	209.2
100	52.1	170	89.7	240	128.9	310	169.7	380	212.4
105	54.8	175	92.4	245	131.8	315	172.7	385	215.5
110	57.5	180	95.2	250	134.6	320	175.6	390	218.7
115	60.1	185	97.8	255	137.5	325	178.6	395	221.8
120	62.8	190	100.6	260	140.4	330	181.6	400	224.9
125	65.5	195	103.4	265	143.2	335	184.7	405	228.6
130	68.1	200	106.3	270	146.1	340	187.8	410	232.1
135	70.8	205	109.1	275	149.0	345	190.8	415	235.7
140	73.5	210	111.9	280	151.9	350	193.8	420	239.2
145	76.1	215	114.7	285	154.9	355	196.8	425	242.7
150	78.9	220	117.5	290	157.8	360	199.8	430	246.3
155	81.6	225	120.4	295	160.8	365	203.0		

Tabella XII.

Maltosio corrispondente al rame pesato (Wein).

Rame mg.	Maltosio mg.	Rame mg.	Maltosio mg.	Rame mg.	Maltosio mg.	Rame mg.	Maltosio mg.	Rame mg.	Maltosio mg.
30	25.3	85	73.2	140	122.4	195	171.6	250	220.8
35	29.6	90	77.7	145	126.9	200	176.1	255	225.3
40	33.9	95	82.1	150	131.4	205	180.5	260	229.8
45	38.3	100	86.6	155	135.9	210	185.0	265	234.3
50	42.6	105	91.0	160	140.4	215	189.5	270	238.8
55	47.0	110	95.5	165	144.9	220	193.9	275	243.3
60	51.3	115	99.9	170	149.4	225	198.4	280	247.8
65	55.7	120	104.4	175	153.8	230	202.9	285	252.2
70	60.1	125	108.9	180	158.3	235	207.4	290	256.6
75	64.5	130	113.4	185	162.7	240	211.8	295	261.1
80	68.9	135	117.9	190	167.2	245	216.3	300	265.5

TABELLA XIII.

Lattosio idrato corrispondente al rame pesato (Soxhlet).

Rame mg.	Lattosio mg.	Rame mg.	Lattosio mg	Rame mg.	Lattosio mg.	Rame mg.	Lattosio mg.	Rame mg.	Lattosio mg.
100	71.6	165	120.2	225	165.7	285	212.3	345	259.8
105	75.3	170	123.9	230	169.4	290	216.3	350	263.9
110	79.0	175	127.8	235	173.1	295	220.3	355	268.0
115	82.7	180	131.6	240	176.9	300	224.4	360	272.1
120	86.4	185	135.4	245	180.8	305	228.3	365	276.2
125	90.1	190	139.3	250	184.8	310	232.2	370	280.5
130	93.8	195	143.1	255	188.7	315	236.1	375	284.8
135	97.6	200	146.9	260	192.5	320	240.0	380	289.1
140	101.3	205	150.7	265	196.4	325	243.9	385	293.4
145	105.1	210	154.5	270	200.3	330	247.7	390	297.7
150	108.8	215	158.2	275	204.3	335	251.6	395	302.0
155	112.6	220	161.9	280	208.3	340	255.7	400	306.3
160	116.4								

3. Determinazione volumetrica degli zuccheri col liquido di Fehling. – Consiste nel determinare la quantità di sostanza che riduce completamente un dato volume di liquido di Fehling. Per procedere ad una determinazione, si prepara una soluzione della sostanza in esame che contenga da 0.5 a 1% dello zucchero riducente da determinare. Quindi si versa, in alcuni palloncini uguali, un volume uguale e stabilito di liquido di Fehling, che si adopera, in alcuni casi, tal quale, ma più frequentemente diluito con 4 volumi d'acqua; e si procede a diverse prove per stabilire il volume di soluzione zuccherina necessario per ridurre completamente la quantità di liquido di Fehling che si è adoperata. Il procedimento usuale consiste nell'adoperare, per ciascun saggio, 5 cm.^{3} di ognuna delle due soluzioni (cioè 10 cm.^{3} di liquido di Fehling), e 40 cm.^{3} d'acqua (1).

In ogni prova, si scalda prima, su di una rete metallica, il palloncino contenente il liquido di Fehling; quando questo comincia a bollire vi si aggiunge, mediante una buretta, un volume noto di soluzione zuccherina, si torna a scaldare all'ebollizione, e si mantiene questa per il numero di minuti necessario (2 per il glucosio, il levulosio e lo zucchero invertito, 4 per il maltosio, 6 per il lattosio). Appena trascorso questo

(1) È ovvio che, dovendo fare diverse prove successive, si può, per avere maggiore esattezza nella misura dei volumi, preparare in una volta una certa quantità di liquido di Fehling diluito (per es. 50 cm.^{3} di ciascuna delle due soluzioni e 400 cm.^{3} d'acqua), e prendere per ciascuna prova 50 cm.^{3} della miscela. Questa naturalmente non deve conservarsi da un giorno all'altro. Le due soluzioni si devono ben mescolare prima di diluire con l'acqua.

tempo si toglie il palloncino dalla fiamma e si filtrano subito alcune gocce del contenuto attraverso un doppio filtro, raccogliendo il filtrato in un tubo d'assaggio; lo si acidifica con acido acetico e si addiziona di una goccia di ferrocianuro potassico. Se si ha un precipitato o una colorazione rossastra, dovuta alla presenza di rame, ciò indica che non tutto il liquido di Fehling adoperato è stato ridotto, e si procederà perciò ad altre prove con maggiore quantità di soluzione zuccherina, finchè in una di esse non si avrà più nel filtrato la reazione del rame. Se invece nel filtrato della prima prova non si ha la reazione del rame, si dovrà nelle prove successive diminuire la quantità di soluzione zuccherina, finchè in una di esse si otterrà la reazione stessa. Nella pratica torna conveniente di eseguire la prima prova cominciando con l'adoperare una quantità insufficiente di soluzione zuccherina, aggiungendo poi successivamente nello stesso palloncino altra soluzione, e facendo bollire di nuovo, finchè qualche goccia di liquido, filtrata, non dia più la reazione col ferrocianuro. Si ha così un dato approssimativo, in base al quale si può poi, con pochissimi saggi, arrivare ad avere due prove nelle quali i volumi di soluzione zuccherina adoperati differiscano fra loro di 0.1 cm.^{3}, e in una sola delle quali il filtrato dia la reazione del rame. La media di questi due volumi si prende come risultato definitivo, e da esso si deduce facilmente il tenore di zucchero riducente nella soluzione, nel seguente modo.

Sia a il numero di cm.^{3} di soluzione zuccherina adoperati per ridurre completamente 10 cm.^{3} di liquido di Fehling (diluiti con 40 d'acqua), e indichiamo con f i grammi dello zucchero riducente da determinare, che riducono 100 cm.^{3} di liquido di Fehling (nelle stesse condizioni di diluizione): la quantità x di zucchero riducente in 100 cm.^{3} della soluzione zuccherina adoperata, sarà data dalla formula:

$$x = \frac{10\,f}{a}.$$

I dati (f) relativi al potere riducente dei diversi zuccheri si trovano riuniti nella seguente tabella XIV. In questa tabella si trovano pure i dati relativi alle costanti polarimetriche dei diversi zuccheri (riferite a 20° C., all'uso di tubi di 20 cm. e alle concentrazioni usuali; V. indietro, Metodo ottico).

Tabella XIV.

Costanti dei principali zuccheri.

ZUCCHERO	Potere rotatorio specifico $[\alpha]_D^{20}$	Grammi in 100 cm.³ che deviano 1 grado			Gradi deviati da 1 gr. in 100 cm.³			Grammi che riducono 100 cm.³ di liquido di Fehling		cm.³ di liquido di Fehling ridotti da 1 gr.: Liquido di Fehling	
		di cerchio (cm.² veri)	Ventzke (cm.³ veri)	Ventzke (cm.³ Mohr)	gradi di cerchio (cm.³ veri)	gradi Ventzke (cm.³ veri)	gradi Ventzke (cm.³ Mohr)	non diluito	diluito con 4 vol. d'acqua	non diluito	diluito con 4 vol. d'acqua
Saccarosio	+ 66.5	0.7519	0.26000	0.26048	3.839	1.330	3.839	—	—	—	—
Zucchero invertito . .	— 20.2	2.475	0.8380	0.8395	—0.404	—1.193	—1.191	0.494	0.515	202.4	194
Glucosio	+ 52.8	0.947	0.3275	0.3281	1.056	3.053	3.048	0.475	0.4945	210.4	202.2
Levulosio	— 93.0	0.5376	0.1838	0.1841	—1.860	—5.439	—5.430	0.514	0.537	194.4	186
Maltosio	+138.2	0.3618	0.1255	0.1258	2.764	7.968	7.949	0.779	0.741	128.4	135
Lattosio (idrato) . .	+52.53	0.9518	0.3288	0.3295	1.051	3.041	3.035	0.676	0.676	148	148
Raffinosio (idrato) . .	+104.5	0.4785	0.16545	0.16576	2.090	6.044	6.033	—	—	—	—
» (anidro) .	+123.1	0.406	0.14039	0.14065	2.463	7.123	7.110	—	—	—	—

5. Determinazione degli zuccheri in presenza gli uni degli altri.

1. Principii fondamentali. – La determinazione di due o più zuccheri presenti in una miscela si fa di solito con metodi indiretti, fondati su tre fattori differenti, cioè sul diverso potere rotatorio dei vari zuccheri, sul potere riducente di alcuni di essi verso il liquido di Fehling, e sulla trasformazione di alcuni zuccheri in altri, mediante l'*inversione*, cioè mediante l'azione degli acidi diluiti o di speciali fermenti. Dal potere rotatorio e riducente della miscela in esame, ed eventualmente dal potere rotatorio e riducente della medesima dopo che ha subìto l'inversione, si calcolano le quantità di ciascuno zucchero presenti nella miscela (1); sempre che questa non contenga anche sostanze non zuccherine dotate di potere rotatorio o riducente, nel qual caso non è sempre facile la determinazione dei singoli zuccheri.

Si sono già descritti i metodi per determinare il potere rotatorio ed il potere riducente; si esporrà ora il modo di fare l'inversione (V. al n. 2), e quindi si accennerà ai casi che più comunemente si presentano nell'analisi di prodotti contenenti miscele di vari zuccheri, rimandando per l'applicazione pratica ai diversi capitoli.

2. Inversione. – Gli zuccheri che subiscono l'inversione, sono il saccarosio, il lattosio e il raffinosio. Il procedimento da seguire per l'inversione del saccarosio è il seguente:

In un palloncino da 100 cm.^{3} si pone la soluzione di saccarosio da invertire (contenente metà del peso normale di saccarosio in circa 75 cm.^{3} d'acqua); vi si aggiungono 5 cm.^{3} di acido cloridrico di p. sp. 1.188, si agita, si fa pescare un termometro nella soluzione, e si immerge il palloncino in un bagno d'acqua già scaldato a 70°. Allorchè la temperatura della soluzione è giunta a 67–70°, si mantiene a questa temperatura ancora per 5 minuti precisi, agitando frequentemente. Poichè il riscaldamento fino alla temperatura indicata non richiede più di 5 minuti, il tempo totale d'immersione del palloncino nel bagno non oltrepasserà in nessun caso 10 minuti. Trascorso il tempo prescritto si raffredda rapidamente il palloncino sotto un getto d'acqua, si toglie il termometro lavandolo con un poco di acqua distillata che si fa cadere nel palloncino stesso, e si neutralizza quasi completamente l'acidità della soluzione con potassa caustica.

---

(1) Vedasi a questo proposito: R. Nasini e V. Villavecchia: *Relazione sulle analisi e sulle ricerche eseguite durante il triennio* 1886-89 *nel Lab. chim. centr. delle Gabelle*, Roma, 1890, pag. 218 e seguenti. - *Annali del Lab. chim. centr. delle Gabelle*, vol. V, parte 2ª (1904), pag. 223 e seguenti.

Il metodo sopra descritto è da adoperarsi per invertire le soluzioni di saccarosio di concentrazione vicina a quella indicata; nel caso di soluzioni zuccherine più diluire, si può anche procedere all'inversione aggiungendo, a circa 50 cm.^{3} della soluzione da invertire, 5 cm.^{3} di acido cloridrico di p. sp. 1.10 e scaldando per un quarto d'ora in bagno d'acqua mantenuto a 67–70° (V. ad esempio al Cap. Latte e al Cap. Vino, Determinazione degli zuccheri).

Con questi procedimenti il saccarosio si trasforma completamente in zucchero invertito; invece il lattosio e il maltosio non si alterano, richiedendo per l'inversione acidi più concentrati ovvero una prolungata ebollizione. Il raffinosio si inverte parzialmente trasformandosi in una miscela di levulosio e melibiosio, mentre la rotazione diviene circa metà (esattamente 0.5124) di quella della soluzione stessa non invertita; soltanto per azione ulteriore degli acidi più concentrati, il melibiosio si scinde a sua volta, in glucosio e galattosio.

3. Determinazione del saccarosio e di uno zucchero riducente in presenza uno dell'altro. – È questo il caso più semplice fra quelli che si possono presentare; si può procedere con uno dei tre metodi seguenti:

a) Si determina direttamente la quantità dello zucchero riducente che accompagna il saccarosio, mediante il liquido di Fehling, per pesata o volumetricamente; indi si sottrae dalla polarizzazione osservata, quella dovuta allo zucchero riducente trovato, e si ha la polarizzazione data dal saccarosio presente, dalla quale è facile calcolare il saccarosio.

Questo metodo si segue, ad esempio, per gli zuccheri greggi, quando lo zucchero invertito è in piccola quantità; come pure nell'analisi del latte condensato secondo Girard (V. ai rispettivi capitoli).

In altri termini, se P è la polarizzazione data da una soluzione di p grammi di sostanza in 100 cm.^{3}, e se α_1 e α_2 sono le deviazioni dovute alle unità di peso del saccarosio e dell'altro zucchero presente sciolte in 100 cm.^{3}, tenendo conto dei segni (1), le quantità x e y di saccarosio e dell'altro zucchero in p di sostanza sono legate dall'equazione:

$$\alpha_1 x + \alpha_2 y = P$$

dalla quale, dopo determinato direttamente y, si ricava:

$$x = \frac{P - \alpha_2 y}{\alpha_1}.$$

(1) Nell'applicare ai casi pratici queste formule, come pure tutte le successive, bisogna sempre tener conto dei segni delle deviazioni unitarie (α) e delle polarizzazioni osservate (P); vale a dire, quando queste sono negative, i termini in cui esse entrano come fattori dovranno, nel calcolo numerico, prendersi con segno opposto a quello che hanno nella formula.

Si avverta pure che se si prendono per le deviazioni unitarie i valori medi, già riportati nella tabella XIV non si tien conto della variazione di esse con la concentrazione; e che nei casi in cui la temperatura influisce sensibilmente sulla rotazione, si presume di fare le osservazioni polarimetriche a 20°.

Procedendo in tal modo, però, non si tiene conto della piccola variazione che può subire il potere riducente degli altri zuccheri in presenza del saccarosio (1).

b) Si inverte il saccarosio, nel modo già indicato, e si osserva la polarizzazione prima (P) e dopo inversione (P_1) (riferite alla concentrazione primitiva); la quantità x di saccarosio contenuta nel peso p di sostanza sciolto in 100 cm.^{3}, è data dalla notissima *furmula di Clerget*, nella quale è tenuto conto della variazione del potere rotatorio dello zucchero invertito con la temperatura (2):

(cm.^{3} Mohr) (cm.^{3} veri)

$$x = \frac{26.048\,(P - P_1)}{142.66 - 0.5\,t} \qquad x = \frac{26\,(P - P_1)}{142.66 - 0.5\,t}$$

e che si comprende facilmente osservando che il denominatore è la differenza algebrica fra la rotazione data dal peso normale di saccarosio sciolto in 100 cm.^{3}, e quella data dalla stessa soluzione dopo inversione:

$$100 - (-42.66 + 0.5\,t) = 142.66 - 0.5\,t.$$

Se si vuole la percentuale X di saccarosio nella sostanza, essa sarà data dalla formula:

$$X = \frac{100\,x}{p}.$$

È facile vedere che se si adoperò il peso normale della sostanza in esame (cioè se $p = 26.048$ ovvero $= 26$), la formula di Clerget diviene:

$$X = \frac{100\,(P - P_1)}{142.66 - 0.5\,t}.$$

(1) Si tiene conto di questa variazione in qualche caso speciale, come nella determinazione dello zucchero invertito negli zuccheri greggi (Vedi) coi metodi di Herzfeld e di Meissl.

(2) Nella formola di Clerget non si tien conto della variazione del potere rotatorio dello zucchero invertito colla concentrazione. Volendo tener conto anche di ciò, si può usare, invece della costante 142.66, una costante $C = 141.78 + 0.0676\,s$, ove s è la quantità di saccarosio contenuta nel volume di soluzione sottoposto all'inversione. I valori di C secondo questa formula si trovano riportati nella tabella seguente (Vedi HERZFELD, *Zeitschr. des Ver. für die Rübenzuckerind.*, 1890, pag. 203-206; V. pure *Zeitschr. des Ver. der deutschen Zuckerind.*, 1903, I, 555-556):

GRAMMI di zucchero	VALORI DI C	GRAMMI di zucchero	VALORI DI C
1	141.85	8	142.32
2	141.91	9	142.39
3	141.98	10	142.46
4	142.05	11	142.52
5	142.12	12	142.59
6	142.18	13	142.66
7	142.25		

Determinato così il saccarosio, lo zucchero riducente si ottiene facilmente, sia calcolandolo dalle polarizzazioni osservate, sia, più spesso, determinandolo direttamente col liquido di Fehling, come in *a*).

Così si procede, ad esempio, nell'analisi di molti prodotti contenenti zucchero (V. oltre in questo capitolo), dei liquori, nella determinazione del saccarosio e lattosio nei latti condensati (Vedi), ecc.

In generale, se P, P_1, α_1, α_2, x, y hanno lo stesso significato che nelle formule precedenti, e se si indica con σ_3 la deviazione data dall'unità di peso dello zucchero invertito in 100 cm.^{3}, sapendosi che 1 gr. di saccarosio dà 1.053 di zucchero invertito, si potranno stabilire le equazioni:

$$\begin{cases} \alpha_1 x + \alpha_2 y = P \\ 1.053\, \sigma_3 x + \sigma_2 y = P_1 \end{cases}$$

dalle quali si ricava:

$$x = \frac{P - P_1}{\alpha_1 - 1.053\, \sigma_3}$$

$$y = \frac{\alpha_1 P_1 - 1.053\, \sigma_3 P}{\sigma_2 (\alpha_1 - 1.053\, \sigma_3)}.$$

Introducendo in queste formule i valori di α_1 e di α_3 (a 20° C.) pei saccarimetri a scala Ventzke (V. indietro, tabella XIV, e cioè $\sigma_1 = 3.839$ e $\sigma_3 = -1.191$ se si usano recipienti graduati in cm.^{3} Mohr, ed $\alpha_1 = 3.846$ e $\sigma_3 = -1.193$ se si usano i cm.^{3} veri a 20°, le formule stesse divengono:

(cm.^{3} Mohr)	(cm.^{3} veri)
$x = \dfrac{P - P_1}{5.093}$	$x = \dfrac{P - P_1}{5.102}$
$y = \dfrac{3.839\, P_1 + 1.254\, P}{5.093\, \sigma_2}$	$y = \dfrac{3.846\, P_1 + 1.256\, P}{5.102\, \sigma_2}$

e poichè nella formula che dà x non appare σ_2, essa darà lo stesso risultato, per determinati valori di P e P_1, qualunque sia lo zucchero (riducente e non invertibile) che accompagna il saccarosio. È facile vedere che, per $t = 20°$, questa formula equivale a quella di Clerget.

In quanto alla seconda delle formule precedenti, che dà la quantità y dello zucchero riducente che accompagna il saccarosio, essa nei singoli casi pratici, dando ad α_2 i valori corrispondenti (a 20° C.) pei saccarimetri a scala Ventzke (V. tabella XIV), fornisce i risultati seguenti:

	(cm.^{3} Mohr)	(cm.^{3} veri)
Glucosio	$\dfrac{3.839\, P_1 + 1.254\, P}{15.523}$	$\dfrac{3.846\, P_1 + 1.256\, P}{15.576}$
Levulosio	$\dfrac{-3.839\, P_1 - 1.254\, P}{27.655}$	$\dfrac{-3.846\, P_1 - 1.256\, P}{27.750}$
Zucchero invertito	$\dfrac{-3.839\, P_1 - 1.254\, P}{6.066}$	$\dfrac{-3.846\, P_1 - 1.256\, P}{6.087}$
Maltosio	$\dfrac{3.839\, P_1 + 1.254\, P}{40.484}$	$\dfrac{3.846\, P_1 + 1.256\, P}{40.653}$
Lattosio	$\dfrac{3.839\, P_1 + 1.254\, P}{15.457}$	$\dfrac{3.846\, P_1 + 1.256\, P}{15.515}$

Volendo la percentuale Y dello zucchero riducente, si dovrà applicare la formula:

$$Y = \frac{100\ y}{p}.$$

c) Si determina direttamente lo zucchero riducente che accompagna il saccarosio, mediante il liquido di Fehling; quindi si inverte il saccarosio, e si determina nuovamente il potere riducente: dalla differenza si deduce lo zucchero invertito proveniente dal saccarosio, e da esso, moltiplicandolo per 0.95, si ha il saccarosio. Un tale procedimento si applica spesso nell'analisi dei prodotti contenenti zucchero (V. oltre in questo capitolo), dei vini, ecc., per controllare il saccarosio trovato per via ottica.

Questo metodo ha una causa d'errore nei casi in cui lo zucchero riducente che accompagna il saccarosio richiede più dei due minuti di ebollizione richiesti dallo zucchero invertito per la determinazione Fehling. In tali casi si dovrà far durare l'ebollizione per il tempo massimo richiesto, perchè un'ebollizione più prolungata non altera notevolmente i risultati, mentre con un'ebollizione di durata insufficiente la riduzione non è completa.

4. Determinazione del saccarosio e del raffinosio in presenza uno dell'altro. – I metodi ora indicati non servono per il dosamento del saccarosio e del raffinosio in presenza uno dell'altro, perchè il raffinosio non ha potere riducente, e subisce anch'esso l'inversione. In tal caso si determinerà la polarizzazione prima (P) e dopo (P_1) inversione; se le soluzioni contenevano il peso normale della sostanza in esame in 100 cm.^{3}, le percentuali di saccarosio (X) e raffinosio (Y) nella sostanza saranno espresse dalle formule:

$$X = \frac{0.5124\ P - P_1}{0.839}$$

$$Y = \frac{P - X}{1.852}$$

che valgono tanto usando i cm.^{3} Mohr come quelli veri, e che si applicano specialmente nell'analisi degli zuccheri greggi (Vedi).

Più generalmente, se α_1 e α_2 sono le rotazioni dovute alle unità di peso dei due zuccheri in 100 cm.^{3}, α_3 e α_4 quelle dovute alle unità di peso dei rispettivi prodotti d'inversione, sapendo che 1 gr. di raffinosio fornisce, nelle condizioni d'inversione già indicate, 1.036 del prodotto d'inversione, si potranno stabilire le equazioni:

$$\begin{cases} \alpha_1 x + \alpha_2 y = P \\ 1.053\ \alpha_3 x + 1.036\ \alpha_4 y = P_1 \end{cases}$$

Esse, introducendo i valori di α_1, α_2 (per il raffinosio anidro) e α_3 pei saccarimetri a

scala Ventzke (V Tabella XIV), e ponendo $1.036\ \alpha_4 = 0.5124\ \alpha_2$ (V. indietro, pag. 94), divengono:

(cm.³ Mohr)

$$\begin{cases} 3.839\,x + 7.11\ y = P \\ -1.254\,x + 3.643\,y = P_1 \end{cases}$$

(cm.³ veri)

$$\begin{cases} 3.846\,x + 7.123\,y = P \\ -1.256\,x + 3.650\,y = P_1 \end{cases}$$

da cui si ricava rispettivamente:

$$x = \frac{0.5124\,P - P_1}{3.221} \qquad x = \frac{P - 3.839\,x}{7.11} = \frac{1.254\,P + 3.839\,P_1}{22.9}$$

$$x = \frac{0.5124\,P - P_1}{3.227} \qquad y = \frac{P - 3.846\,x}{7.123} = \frac{1.256\,P + 3.846\,P_1}{23}$$

Da queste formole si ricavano appunto quelle date sopra per X e Y, dividendo i valori di x e y per 0.26048 (cm.³ Mohr) o per 0,26 (cm.³ veri).

Se insieme al saccarosio e al raffinosio fosse presente anche uno zucchero riducente (per es. lo zucchero invertito), basterebbe determinare prima questo col liquido di Fehling, indi correggere le polarizzazioni osservate diminuendole di quella calcolata per lo zucchero riducente presente, ed applicare infine le formule sopra indicate per il calcolo del saccarosio e del raffinosio.

In generale, se α_1, α_2, α_3 sono le rotazioni unitarie del saccarosio, del raffinosio e dello zucchero riducente, α_4 e α_5 quelle dovute a 1 gr. dei prodotti di inversione del saccarosio e del raffinosio, β_3 i cm.³ di liquido di Fehling ridotti da 1 gr. dello zucchero riducente, F il numero di cm.³ di liquido di Fehling che sono ridotti dal peso p di sostanza adoperato per l'analisi (V. nota alla pag. 99), si hanno le equazioni:

$$\begin{cases} \alpha_1\,x + \alpha_2\,y + \alpha_3\,z = P \\ 1.053\,\alpha_4\,x + 1.036\,\alpha_5\,y + \alpha_3\,z = P_1 \\ \beta_3\,z = F \end{cases}$$

di cui la terza dà subito z; e allora le prime due divengono analoghe a quelle già date per le miscele di saccarosio e raffinosio:

$$\begin{cases} \alpha_1\,x + \alpha_2\,y = P - \alpha_3\,z \\ 1.053\,\alpha_4\,x + 1.036\,\alpha_5\,y = P_1 - \alpha_3\,z \end{cases}$$

Nel caso pratico di una miscela di saccarosio (x), raffinosio (y) e zucchero invertito (z), introducendo i rispettivi valori delle costanti (Vedi sopra), le equazioni stesse danno i seguenti risultati:

(cm.³ Mohr)

$$x = \frac{0.5124\,P - P_1 - 0.003\,F}{3.221} \qquad y = \frac{1.254\,P + 3.839\,P_1 + 0.031\,F}{22.9}$$

(cm.³ veri)

$$\frac{0.5124\,P - P_1 - 0.003\,F}{3.227} \qquad \frac{1.256\,P + 3.846\,P_1 + 0.031\,F}{23}$$

$$z = \frac{F}{194}.$$

5. Determinazione di due zuccheri riducenti in presenza uno dell'altro. – In tal caso bisogna determinare la polarizzazione e il potere riducente della soluzione della sostanza. Poichè l'una e l'altro sono rispettivamente la somma delle polarizzazioni e dei poteri riducenti dei due zuccheri, i risultati permettono di stabilire un sistema di due equazioni, le cui incognite sono le quantità dei due zuccheri presenti.

Seguendo questo procedimento però si ammette che il volume di liquido di Fehling ridotto da ciascuno zucchero sia proporzionale alla quantità di questo, il che non è rigorosamente esatto se non in limiti molto ristretti; e si trascurano le cause d'errore provenienti dall'influenza di uno zucchero sul potere riducente dell'altro, e dalla durata d'ebollizione richiesta dal metodo Fehling, che come si disse non è la medesima per tutti gli zuccheri.

Il caso pratico più comune è quello di una miscela di glucosio e levulosio (ossia di zucchero invertito con un eccesso di uno dei due); e se ne ha un esempio nella determinazione degli zuccheri nei vini (V. al relativo capitolo).

Per la risoluzione generale di questo caso, si indichino con α_1 e α_2 le deviazioni dovute all'unità di peso di ciascuno dei due zuccheri riducenti sciolta in 100 cm.^{3}, con β_1 e β_2 i numeri di cm.^{3} di liquido di Fehling che sono ridotti dall'unità di peso di ciascuno dei due zuccheri stessi (dedotte dalla tabella XIV), con x e y le rispettive quantità contenute nel peso p di sostanza sciolto in 100 cm.^{3}, e con F il numero di cm.^{3} di liquido di Fehling ridotti dal peso p di sostanza suddetto (1). Si potranno stabilire le due equazioni:

$$\begin{cases} \alpha_1 x + \alpha_2 y = P \\ \beta_1 x + \beta_2 y = F \end{cases}$$

dalle quali si ricavano le formule:

$$x = \frac{\beta_2 P - \alpha_2 F}{\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1}$$

$$y = \frac{\alpha_1 F - \beta_1 P}{\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1}$$

Queste nei singoli casi pratici, introducendo i valori di α_1 ed α_2 pei saccarimetri a scala Ventzke e quelli di β_1 e β_2, forniscono i seguenti risultati:

---

(1) Se a cm.^{3} della soluzione zuccherina (di p grammi in 100 cm.^{3}) diluita n volte, riducono 10 cm.^{3} di liquido di Fehling (diluito con 4 volumi d'acqua), F è dato dall'espressione:

$$F = \frac{1000\, n}{a}.$$

	(cm.³ Mohr)	(cm.³ veri)
Glucosio (x) e levulosio (y) . . .	$x = \frac{186\,P + 5.430\,F}{1665}$	$\frac{186\,P + 5.439\,F}{1668}$
	$y = \frac{3.048\,F - 202.2\,P}{1665}$	$\frac{3.053\,F - 202.2\,P}{1668}$
Zucch. invertito (x) e glucosio (y) . .	$x = \frac{3.048\,F - 202.2\,P}{832}$	$\frac{3.053\,F - 202.2\,P}{833}$
	$y = \frac{194\,P + 1.191\,F}{832}$	$\frac{194\,P + 1.193\,F}{833}$
Zucch. invertito (x) e levulosio (y) .	$x = \frac{186\,P + 5.430\,F}{832}$	$\frac{186\,P + 5.439\,F}{833}$
	$y = \frac{-194\,P - 1.191\,F}{832}$	$\frac{-194\,P - 1.193\,F}{833}$
Glucosio (x) e maltosio (y) . . .	$x = \frac{7.949\,F - 135\,P}{1196}$	$\frac{7.968\,F - 135\,P}{1199}$
	$y = \frac{202.2\,P - 3.048\,F}{1196}$	$\frac{202.2\,P - 3.053\,F}{1199}$
Zucch. invertito (x) e maltosio (y) .	$x = \frac{7.949\,F - 135\,P}{1703}$	$\frac{7.968\,F - 135\,P}{1707}$
	$y = \frac{1.191\,F + 194\,P}{1703}$	$\frac{1.193\,F + 194\,P}{1707}$
Glucosio (x) e lattosio (y)	$x = \frac{3.035\,F - 148\,P}{162.6}$	$\frac{3.041\,F - 148\,P}{163}$
	$y = \frac{202.2\,P - 3.048\,F}{162.6}$	$\frac{202.2\,P - 3.053\,F}{163}$
Zucch. invertito (x) e lattosio (y) .	$x = \frac{3.035\,F - 148\,P}{765}$	$\frac{3.041\,F - 148\,P}{766.5}$
	$y = \frac{1.191\,F + 194\,P}{765}$	$\frac{1.193\,F + 194\,P}{766.5}$

Si noti che i casi (2° e 3°) di miscele di zucchero invertito con un eccesso di glucosio o di levulosio si possono ridurre al caso (1°) di una miscela di glucosio e levulosio.

6. Determinazione del saccarosio e di due zuccheri riducenti in presenza gli uni degli altri. – Dalle polarizzazioni prima e dopo inversione si calcola il saccarosio, applicando, anche in questo caso, la formula di Clerget (V. sopra, n. 3, *b*); dopo di che il problema si riduce a quello di due zuccheri riducenti (n. 5).

Procedimenti di questo genere si applicano nell'analisi dei vini contenenti saccarosio, e dei latti condensati quando oltre al saccarosio è presente zucchero invertito (V. ai rispettivi capitoli).

Per la risoluzione generale di questo caso, si indichino con x, y, z le quantità dei tre zuccheri contenute nel peso p di sostanza sciolto in 100 cm.³, e siano α_1, α_2 e α_3 le rotazioni dovute ad 1 gr. di ciascuno zucchero in 100 cm.³, α_4 quella dovuta ad 1 gr. di zucchero invertito; β_2 e β_3 i cm.³ di liquido di Fehling ridotti da 1 gr. di ciascuno dei due zuccheri riducenti presenti. Infine siano P e P_1 le polarizzazioni prima e dopo inversione, F il nu-

mero di cm.³ di liquido di Fehling ridotti dal peso p di sostanza. Si potranno stabilire, analogamente ai casi già considerati, le equazioni:

$$\begin{cases} \alpha_1 x + \alpha_2 y + \alpha_3 z = P \\ 1.053\, \alpha_4 x + \alpha_2 y + \alpha_3 z = P_1 \\ \beta_2 y + \beta_3 z = F \end{cases}$$

Dalle prime due si ricava:

$$x = \frac{P - P_1}{\alpha_1 - 1.053\, \alpha_4}$$

che è identica alla formula già data per il saccarosio in presenza di uno zucchero riducente (V. sopra, n. 3, *b*), e che equivale a quella di Clerget. Trovato x, le equazioni suddette si riducono alle seguenti:

$$\begin{cases} \alpha_2 y + \alpha_3 z = P - \alpha_1 x \\ \beta_2 y + \beta_3 z = F \end{cases}$$

del tutto analoghe a quelle già date per la determinazione di due zuccheri riducenti in presenza uno dell'altro (V. sopra al n. 5), e che permettono di ricavare y e z.

Introducendo in queste equazioni i valori di α_1, α_2, α_3, β_2, β_3 ed x, per alcuni casi pratici più importanti, si hanno, pei due zuccheri riducenti che accompagnano il saccarosio, i seguenti risultati :

		cm.³ Mohr	cm.³ veri
Glucosio (y) e levulosio (z)	$y =$	$\frac{233\, P + 774\, P_1 + 27.65\, F}{8479}$	$\frac{233.6\, P + 715\, P_1 - 27.7\, F}{8508}$
	$z =$	$\frac{15.52\, F - 253.6\, P - 776\, P_1}{8479}$	$\frac{15.58\, F - 254\, P - 778\, P_1}{8508}$
Glucosio (y) e lattosio (z)	$y =$	$\frac{15.46\, F - 185.6\, P - 568\, P_1}{828}$	$\frac{15.52\, F - 186\, P - 569\, P_1}{831.6}$
	$z =$	$\frac{253.6\, P + 776\, P_1 - 15.52\, F}{828}$	$\frac{254\, P + 778\, P_1 - 15.58\, F}{831.6}$
Zucch. invertito (y) e lattosio (z)	$y =$	$\frac{15.46\, F - 185.6\, P - 568\, P_1}{3896}$	$\frac{15.52\, F - 186\, P - 569\, P_1}{3911}$
	$z =$	$\frac{6.066\, F - 243.3\, P + 745\, P_1}{3896}$	$\frac{6.087\, F + 243.7\, P + 746\, P_1}{3911}$

PARTE SPECIALE

Materie prime e prodotti dell'industria dello zucchero.

Come è noto, la materia prima per l'industria saccarifera indigena, della quale soltanto si tratta (1), è costituita delle *Bietole* o *Barbabietole*. Da queste si estrae, mediante processi fondati generalmente sui fenomeni osmotici, il *Sugo greggio* detto appunto *di diffusione*, e i ritagli di barbabietole così privati dello zucchero costituiscono le *Fettucce* o *Tagliatelle esaurite*. Il sugo greggio viene sottoposto a una prima purificazione precipitandone molte materie estranee, e si hanno così i *Sughi defecati*, da cui per evaporazione risultano i *Sughi densi* e poi, per ulteriore evaporazione a pressione ridotta (cottura), le *Masse cotte*, nelle quali è cristallizzata una parte dello zucchero, mentre il resto rimane disciolto allo stato di *Siroppo*. Il prodotto cristallizzato è lo *Zucchero greggio*, che si sottopone poi alla raffinazione per avere lo *Zucchero raffinato*. I siroppi vengono sottoposti ad ulteriore lavorazione onde ottenere altro zucchero, sino a che si ottengono siroppi talmente ricchi di sostanze non zuccherine che lo zucchero non può più da essi separarsi per semplice cristallizzazione, e costituiscono in tal caso i *Melazzi* o *Melasse*. Altri residui della fabbricazione, oltre alle fettucce esaurite e alle melasse, sono le *Acque di rifiuto dei diffusori*, le *Acque di lavaggio dei filtri-presse*, e le *Melme* provenienti dalla defecazione del sugo.

Qualunque sia il prodotto da analizzare, è necessario avere un campione prelevato in modo da rappresentare la composizione dell'intera massa. Onde occorre seguire, nel prelevamento dei campioni, delle norme determinate, che si espongono succintamente, prima di venire a trattare dei metodi analitici da seguire pei singoli prodotti.

Presa dei campioni. – I campioni delle bietole possono essere prelevati, a seconda dei casi e delle condizioni contrattuali, sul campo, o nei carri o vagoni, o alla fabbrica. In tutti i casi bisognerà scegliere, per formare il campione destinato all'analisi, un certo numero di barbabietole, per esempio 25, le quali rappresentino possibilmente, per forma, grandezza ed aspetto, le proprietà medie dell'intero lotto. Alcuni consigliano di prelevare, per ogni lotto di barbabietole (carro,

(1) L'analisi degli zuccheri greggi e raffinati di canna si fa come quella degli zuccheri greggi e raffinati di barbabietola.

mucchio o campo) un buon numero di radici, prendendone da vari punti uniformemente distribuiti nella massa, di disporle in ordine crescente di grandezza, e prenderne poi 10–20 ad intervalli uguali; per esempio di 3 in 3, o di 4 in 4, ecc.

Nel prelevare il campione dei sughi greggi devesi tener presente che il sugo contenuto nei diffusori non ha composizione uniforme, onde prima di prendere il campione occorre mescolare bene tutta la massa, oppure, se ciò non è possibile, prendere dei saggi proporzionali nelle diverse parti di essa e mescolarli, od anche prelevare distinti campioni nelle diverse parti indicando per ciascun campione la quantità che esso rappresenta. Le stesse norme si seguiranno anche nel prelevare i campioni dei sughi defecati; e gli uni e gli altri si porranno in bottiglie ben chiuse.

L'analisi dei sughi deve esser fatta di regola immediatamente; qualora ciò non possa farsi, occorre, per impedire l'alterazione del campione, aggiungervi una sostanza conservatrice. Di solito si usa a tal uopo l'acetato basico di piombo, in proporzione di $^1/_{10}$, correggendo poi opportunamente i risultati della determinazione dello zucchero (che è l'unica che possa eseguirsi in tal caso); da alcuni è invece consigliata l'aggiunta di 1 gr. per litro di cloruro mercurico, o di fluoruro ammonico, o di timolo, che non hanno influenza sensibile sul peso specifico nè sul risultato della determinazione dello zucchero; altri aggiungono poche gocce di formalina; infine è stata proposta la sterilizzazione dei sughi, che può farsi tenendoli per un'ora in recipiente chiuso nell'acqua bollente. Quando però si tratti di sughi di bietole alterate, questi mezzi non bastano alla conservazione, ed è necessario eseguire l'analisi immediatamente dopo il prelevamento del campione.

Per i prodotti liquidi molto vischiosi o semisolidi, come i siroppi, le melasse e le masse cotte, il prelevamento del campione si farà mediante una sonda cilindrica di metallo, in modo da prendere parti proporzionali a diverse profondità della massa. Sopratutto non si dovrà trascurare di giungere colla sonda fino alla parte più profonda dei recipienti, trattandosi di prodotti molto densi che possono avere al fondo dello zucchero cristallizzato. Eseguiti diversi sondaggi, si mescola bene il ricavato di essi in un recipiente, e da esso si preleva il campione od i campioni (di circa 200 gr. ciascuno), chiudendoli in barattoli di vetro a tappo smerigliato.

Per prelevare i campioni di zucchero greggio, se lo zucchero è in sacchi, si prenderanno dei saggi da almeno 10 sacchi su ogni 100, mediante una sonda semicilindrica di ottone o di lamiera di ferro, lunga circa cm. 80, del diametro di circa 2 cm. e terminata in punta ad una estremità. Tale sonda si immergerà nella massa dello zucchero, in

modo che penetri un poco sotto la metà della massa stessa; e si estrarrà poi facendola girare in guisa tale da portare seco una certa quantità di zucchero. Se invece lo zucchero è ammucchiato in cumuli regolari, si dovranno fare sondaggi tanto al centro come alla periferia di ogni mucchio e a diverse profondità, in modo che lo zucchero prelevato rappresenti la qualità media del mucchio.

I vari prelevamenti fatti coi sondaggi da una stessa partita di zucchero saranno di mano in mano depositati, distinti uno dall'altro, sopra una tavola ben pulita ed asciutta, o meglio, se l'ambiente in cui si opera è molto caldo, saranno subito chiusi in recipienti separati, per evitare che essi perdano dell'umidità.

Appena terminati i prelevamenti, si osserverà anzitutto se i vari saggi si presentano uniformi per i caratteri esterni, come colore, grana e simili; nel qual caso essi si mescoleranno accuratamente su di una tavola di legno, con una spatola pure di legno ben pulita e asciutta, sminuzzando i grumi (1), in modo da avere una massa omogenea, in quantità di almeno un chilogrammo, da cui si preleverà, infine, il campione od i campioni per l'analisi. Tali campioni saranno di circa 200 gr. ciascuno, e saranno conservati in recipienti di latta ben chiusi, oppure in barattoli con tappo a smeriglio, di capacità tale che siano completamente riempiti dal campione. Se invece i diversi saggi sondati dai sacchi o cumuli di una stessa partita non appaiono uniformi, si preleveranno, delle diverse varietà di zucchero incontrate, dei campioni distinti, seguendo le norme già indicate, e tenendo conto naturalmente del quantitativo rappresentato da ciascun campione.

BIETOLE

L'analisi delle bietole deve essere eseguita appena pervenuto il campione al laboratorio, perchè le bietole sono soggette ad alterarsi. Per preparare il campione per l'analisi sono necessarie alcune operazioni preliminari. Anzitutto si pesano tutte le bietole costituenti il campione, per dedurne il *Peso medio delle bietole greggie*. Quindi si puliscono accuratamente all'esterno, togliendone le particelle terrose mediante uno spazzolino, ed occorrendo, con un cauto lavaggio con acqua fredda (che è però da evitarsi per le bietole che presentano spaccature o screpolature); si asciugano subito accuratamente, si taglia

(1) Taluno mette da parte i grumi e, dopo pesati per valutarne la percentuale rispetto al totale, li analizza a parte, correggendo poi, con i dati ottenuti, i risultati delle analisi degli zuccheri da cui i detti grumi provengono.

il colletto, indi si pesano nuovamente, e se ne deduce il *Peso medio delle bietole dopo pulitura e scollettatura.*

Si dividono quindi tutte le bietole per metà o per quarti, tagliandole nel senso della lunghezza; e si tritura la metà o il quarto di ciascuna bietola, in modo da ridurle in una poltiglia (*Polpa*), mediante una grattugia, o meglio servendosi di apposite macchine; una polpa molto fina, dalle bietole già grossolanamente sminuzzate, può ottenersi mediante presse, come quella « Sans Pareille » di Pellet.

Possono aversi da analizzare anche le bietole già ridotte in *fettucce:* da queste si ottiene la polpa mediante un tritacarne, o con apposite macchine, o infine con la pressa di Pellet sopra citata.

Sulla polpa ottenuta dalla triturazione del campione si eseguiscono le determinazioni qui appresso indicate; quando occorre un'analisi più dettagliata, una parte della polpa stessa si spreme mediante un'apposita pressa, e si analizza il *Sugo* ottenuto, coi metodi che saranno descritti all'articolo seguente per l'analisi dei sughi di diffusione. Tanto la polpa che il sugo si devono analizzare subito, essendo molto soggetti ad alterarsi; la polpa deve tenersi ben chiusa per evitarne l'essiccamento.

Le determinazioni che ordinariamente si fanno sulla polpa delle bietole sono quelle dello zucchero (saccarosio), della quantità di sugo, e dell'acqua.

1. Estrazione e determinazione dello zucchero. – Fra i vari procedimenti consigliati per estrarre lo zucchero dalla poltiglia ottenuta nei modi sopra indicati, i più importanti sono i seguenti.

a) Metodo di estrazione alcoolica. – Questo metodo è ritenuto il più esatto, e si suole seguire nelle ricerche scientifiche. L'apparecchio da adoperare è formato da un palloncino di 100 cm.^{3}, col collo dilatato al disopra del segno, sormontato da un estrattore di Soxhlet, su cui si adatta un refrigerante verticale a bolle (fig. 41). L'estrattore Soxhlet dev'essere di tali dimensioni che un peso di polpa uguale al peso normale dei saccarimetri, cioè grammi 26.048 (usando i cm.^{3} Mohr), non oltrepassi il livello della piegatura superiore del sifone. Si pesa la quantità suddetta di polpa in una capsula tarata, e vi si aggiungono nella capsula stessa 3 cm.^{3} di soluzione di acetato basico di piombo (1) e 4 o 5 cm.^{3} di alcool; si mescola con una bacchetta di vetro, quindi si porta il tutto entro uno degli appositi sacchetti o ditali di carta da filtro, adattato nell'estrattore, lavando la bacchetta e la capsula con alcool di 90° che si versa pure nell'estrattore. Secondo alcuni è consi-

(1) Questa soluzione si prepara facendo digerire a caldo gr. 300 d'acetato neutro di piombo e gr. 100 di litargirio con un litro d'acqua; dopo 12 ore si filtra, e si conserva in bottiglie ben chiuse. Si può anche far digerire a freddo, agitando di tempo in tempo; nel qual caso occorrono alcuni giorni.

gliabile, per facilitare l'estrazione, di scaldare la polpa, già addizionata di acetato basico di piombo, con un poco di alcool per alcuni minuti, indi introdurre il tutto nell'estrattore.

Nel palloncino sottostante si pone pure dell'alcool di 90°, di cui la quantità totale adoperata deve essere circa 75 cm.³; si collegano fra loro le diverse parti dell'apparecchio, e si scalda a bagno maria portando l'alcool all'ebollizione. È noto il funzionamento degli estrattori di Soxhlet. Se il funzionamento è regolare, le scariche del sifone si succedono a intervalli di pochi minuti, e di solito dopo circa due ore si può ritenere che tutto lo zucchero sia stato estratto. Ciò si può del resto constatare estraendo il residuo con nuovo alcool e provando la soluzione al saccarimetro, od anche con la reazione seguente: 1 o 2 gocce dell'ultimo alcool che ancora sgocciola dall'apparato d'estrazione si mescolano in una provetta con 2 cm.³ di acqua distillata e con 5 gocce d'una soluzione alcoolica al 20% di α-naftolo preparata di fresco; quindi, tenendo la provetta inclinata, vi si versano cautamente 10 cm.³ di acido solforico concentrato (che non deve contenere traccia d'acido nitrico), in modo che i due liquidi non si mescolino. In presenza di zucchero, alla superficie di separazione dei due liquidi si forma un anello di colore violetto.

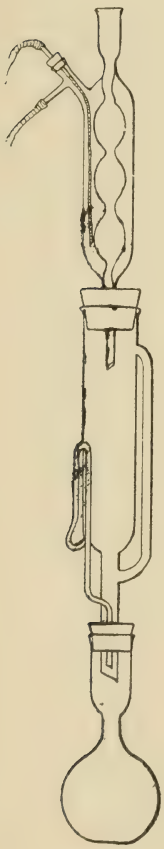

Fig. 41.

La soluzione alcoolica ottenuta per estrazione si raffredda nel palloncino stesso, si porta al volume di 100 cm.³ mediante alcool, si filtra per un filtro asciutto e si polarizza.

b) Metodi di digestione acquosa. – Nella partica industriale si suole operare coi metodi di digestione acquosa, a caldo o a freddo; avvertendo che se si opera a freddo, occorre una polpa finissima quale si ottiene con la pressa di Pellet o analoghe, mentre per la digestione a caldo basta una polpa più grossolana. In ambedue i casi, si possono seguire diversi procedimenti, e principalmente quelli di Pellet e di Sachs-Le Docte. Questi metodi sono abbastanza esatti per i casi pritici usuali; ed essendo abbastanza rapidi, specialmente quelli a freddo, sono generalmente usati quando si devono eseguire numerose analisi.

1. *Metodo Pellet.* – Per fare la digestione a caldo, s'introduce in un palloncino di 200 cm.³ il peso normale di polpa (gr. 26.048 per le graduazioni Mohr), lavando bene la capsula con acqua calda; si aggiungono quindi 5 cm.³ di acetato basico di piombo, e acqua calda

fin quasi al segno; si agita, e si immerge il palloncino in un bagno di acqua bollente, lasciandovelo per mezz'ora. Infine si raffredda alla temperatura normale (17°.5 per le graduazioni Mohr), si porta esattamente al segno con acqua dopo avere eliminato la schiuma con qualche goccia d'etere, e si aggiungono, oltre al segno di 200 cm.^{3}, cm.^{3} 0.6 d'acqua per compensare il volume occupato dalle sostanze insolubili e dal precipitato prodotto dall'acetato di piombo; si agita bene, si filtra per filtro asciutto (coprendo l'imbuto per evitare l'evaporazione), e si polarizza. Se si adopera un tubo di 20 cm., il risultato deve essere moltiplicato per 2 per ottenere la percentuale di saccarosio.

Per operare a freddo secondo lo stesso metodo, si procede analogamente, adoperando però acqua fredda; dopo averne riempito il palloncino per circa due terzi, si agita energicamente, si elimina la schiuma con qualche goccia di etere, si porta al segno aggiungendo i cm.^{3} 0.6 di acqua in più, si agita ancora, si filtra e si polarizza. Usando una polpa finissima, non occorre lasciare a sè per qualche tempo prima di filtrare.

2. *Metodo Sachs - Le Docte.* – Si adopera un apposito recipiente cilindrico di metallo, munito di coperchio a chiusura ermetica; se ne sono proposti di vari tipi, e possono servire all'uopo anche le ordinarie scatole da conserve con coperchio a pressione, di circa 12 cm. d'altezza e 7 cm. di diametro. Per la digestione a caldo, la chiusura deve essere particolarmente perfetta, in modo che nel riscaldamento non vi sia perdita di vapore acqueo. Si pesa direttamente nel recipiente stesso il peso normale di polpa; vi si aggiungono, mediante un'apposita pipetta automatica, 177 cm.^{3} di acqua contenente acetato basico di piombo (di solito ne bastano 5 cm.^{3} nel volume suddetto), ammettendosi che il peso normale di polpa contenga in media 23 cm.^{3} di sugo, e che si abbiano in tal modo 200 cm.^{3} di liquido zuccherino; e si chiude il recipiente.

Indi ,per fare la digestione a caldo, si agita, s'immerge il recipiente in un bagno d'acqua a circa 80° lasciandovelo per mezz'ora, si raffredda, si agita ancora, si apre, si filtra per filtro asciutto e si polarizza. Per la digestione a freddo invece si agita energicamente senza scaldare, si filtra e si polarizza. In ambedue i casi, occorre coprire il recipiente e l'imbuto con dischi di vetro durante la filtrazione, per evitare l'evaporazione. Il risultato della lettura si moltiplica per 2, se si usarono tubi di 20 cm., per avere la percentuale di saccarosio.

Per determinare il saccarosio nelle *polpe secche* non esaurite, come quelle ottenute nel processo Steffen, si può pure seguire un metodo di digestione acquosa, analogo a quello Sachs-Le Docte, procedendo così (1): Nel recipiente metallico si pesano gr. 13.024 di polpa secca, previamente macinata, vi si aggiungono 200 cm.^{3} di acqua contenente acetato basico di piombo (185 cm.^{3} di acqua e 15 cm.^{3} di acetato basico), si chiude, si agita energicamente

(1) CARBONI: *Boll. Assoc. It. ind. zucchero e alcool*, 1913-14, Vol. VI pag. 100.

si lascia riposare per 30 minuti, indi si filtra e si polarizza in tubo di 40 cm. La percentuale di saccarosio è data dalla formula:

$$S = \frac{P}{200}\left(200 + \frac{13\,a}{100} + \frac{13\,P}{160}\right)$$

ove P è il doppio della polarizzazione letta, ed a il percento d'acqua della polpa.

2. Determinazione della quantità di sugo e di materie insolubili. – In un grosso bicchiere da precipitazione si fanno digerire 20 gr. di polpa, triturata finissimamente, con circa 400 cm.^{3} di acqua fredda per mezz'ora, agitando di tempo in tempo; quindi si filtra con aspirazione in un filtro ad amianto tarato, ovvero attraverso un filtro di carta precedentemente seccato a 100–110° fino a peso costante. Dopo ciò si lava ripetutamente il residuo insolubile per decantazione con acqua fredda nel bicchiere stesso, lo si porta da ultimo completamente sul filtro mediante un getto sottile d'acqua, lo si lava con acqua calda, e da ultimo due o tre volte con alcool di 90° e infine con etere, e si secca prima a dolce calore e poi a 100–110° fino a peso costante. Il peso del residuo insolubile, moltiplicato per 5, dà il residuo per cento; e questo, sottratto da 100, dà il percento di sugo.

Per determinazioni molto esatte è necessario di sottrarre dal peso della parte insolubile quello delle materie minerali (sabbia, ecc.) contenutevi, per avere il peso della sostanza cellulare pura. A tal uopo la filtrazione deve farsi attraverso un filtro di carta precedentemente seccato e tarato; dopo aver pesato il residuo insolubile, si incenerisce e si pesano le ceneri, che, diminuite del peso delle ceneri del filtro, vengono sottratte dal residuo.

3. Determinazione dell'acqua. – L'acqua contenuta nella polpa si determina seccando 10 gr. di polpa in una capsula di porcellana piatta, tarata insieme a una bacchetta di vetro; prima per due ore a 50–60°, rimuovendo con la bacchetta di tempo in tempo, poi a 110° fino a peso costante. La diminuzione di peso rappresenta l'acqua.

In certi casi le polpe, sopratutto se molto fine, si agglomerano durante l'essiccamento e perdono con difficoltà la loro acqua; allora per essiccarle completamente è opportuno mescolarle ad una quantità nota di sabbia silicea previamente calcinata, procedendo nel modo che sarà indicato più oltre per i sughi.

* * *

Le barbabietole contengono in media dal 4 al 5% di sostanza insolubile; in quanto al loro titolo in zucchero, in generale si può ritenere che la lavorazione non riesce veramente vantaggiosa se il loro tenore medio zuccherino non si aggira almeno tra il 12 ed il 14%; esso oscilla spesso intorno al 15-16% e può arrivare talora al 20%. È però da osservarsi che, oltre al contenuto in zucchero delle bietole, devesi tener conto del quoziente di purezza dei sughi (V. oltre). Quanto più questo è elevato, tanto più conveniente sarà la lavorazione delle bietole da cui provengono.

SUGHI DI DIFFUSIONE

Le determinazioni indispensabili per l'analisi dei sughi di diffusione (1) sono quelle del peso specifico, dello zucchero, dell'acqua e dei sali; dai risultati di queste si calcolano il non zucchero e il quoziente di purezza. In taluni casi si determinano pure lo zucchero invertito e l'acidità.

1. Determinazione del peso specifico. – Si fa nei modi già descritti (V. indietro, Metodi generali, 1). Dal peso specifico trovato si calcolano i gradi Brix, che esprimono il percento in peso di materia solida nel sugo, calcolata come se fosse tutta formata di saccarosio. Facendo uso dei saccarometri, si hanno direttamente i gradi Brix.

Spesso si può, con sufficiente esattezza, accoppiare la determinazione del peso specifico con quella successiva dello zucchero, pesando il palloncino vuoto e poi pieno di sugo fino al segno di 50 o di 100 cm.^{3}, e dividendo il peso del sugo per il volume stesso.

2. Determinazione dello zucchero. – La determinazione dello zucchero nel sugo si fa col metodo della polarizzazione. Però, essendo incomodo pesare esattamente il peso normale del sugo, si preferisce ordinariamente il procedimento seguente: Si impiegano dei palloncini misurati, portanti, oltre al segno principale, un altro che rappresenta un decimo in più del volume; per esempio si impiegano palloncini di 50–55 cm.^{3}, di 100–110, di 200–220.

Si riempie il palloncino col sugo (a 17°.5 se si usano le graduazioni Mohr) esattamente fino al primo segno, si aggiunge la quantità di acetato basico di piombo necessaria alla chiarificazione, e si completa il volume al secondo segno con acqua. Si agita, si lascia in riposo per 10-15 minuti, si filtra attraverso un filtro asciutto e si polarizza. Il risultato della polarizzazione, aumentato di $^1/_{10}$ e moltiplicato per 0.26048, dà il peso di zucchero in 100 cm.^{3} di sugo, che diviso per il peso specifico dà il percento in peso, secondo la formula:

$$x = \frac{\times 0.26048 \left(P + \frac{P}{10}\right)}{s}$$

ove x è il percento di zucchero in peso, P la polarizzazione osservata, s il peso specifico del sugo (2).

---

(1) Prima di procedere all'analisi del sugo, se questo è stato ottenuto di fresco, è opportuno privarlo dell'aria che contiene, collocandolo in un recipiente chiuso da cui si aspira l'aria mediante una pompa ad acqua, finchè non si svolgono più bollicine dalla massa liquida, ciò che richiede pochi minuti.

(2) Si può abbreviare il calcolo facendo uso della tabella di Schmitz, che si trova riportata nei trattati speciali.

3. Determinazione dello zucchero invertito. – La quantità di zucchero invertito contenuta nel sugo di barbabietola è in generale molto piccola, e tale da non influire sensibilmente sul risultato della determinazione del saccarosio mediante la polarizzazione.

Quando occorra di determinarlo, si procede così: Si neutralizzano esattamente 250 cm.^{3} di sugo con soluzione di soda, e si evaporano a bagno-maria fino ad un volume di 50 o 60 cm.^{3}. Si portano quindi in un palloncino da 100 cm.^{3}, lavando bene la capsula con acqua; si chiarifica con poco acetato di piombo, si porta al segno, si lascia depositare e si filtra. Ad 80 cm.^{3} del filtrato, portati in un altro palloncino da 100 cm.^{3}, si aggiunge goccia a goccia una soluzione di solfato o fosfato sodico fino a precipitazione completa dell'eccesso di piombo; si porta al segno, si filtra, e si adoperano 50 cm.^{3} del filtrato (corrispondenti a 100 cm.^{3} di sugo) per la determinazione dello zucchero invertito. Questa può farsi col metodo di Herzfeld che sarà descritto in appresso (V. Zuccheri greggi), tenendo conto però, nel calcolo, della quantità di sugo adoperata, e riferendo i risultati a 100 gr. di sugo.

Più rapidamente, e nella maggior parte dei casi con sufficiente approssimazione, si può determinare lo zucchero invertito col metodo volumetrico, già descritto a Metodi generali; in tal modo però non si tiene conto dell'influenza che ha sul potere riduttore la presenza di un grande eccesso di saccarosio.

4. Determinazione dell'acqua e della sostanza secca. – Questa determinazione può farsi direttamente mediante essiccamento, ovvero per via indiretta.

a) *Determinazione diretta.* – In una capsula piatta di porcellana del diametro di 8–9 cm., tarata insieme a una bacchetta di vetro lunga circa 7 cm. e a circa 50 gr. di sabbia silicea grossolana lavata e calcinata (1), si versano 10 o 12 cm.^{3} di sugo, si pesa nuovamente, e si evapora a bagno-maria, mescolando frequentemente. Si completa poi l'essiccamento in stufa, prima per due ore a circa 70°, indi a 105°–110° fino a peso costante. Il peso del residuo rappresenta la sostanza secca, la perdita di peso rappresenta l'acqua; con una semplice proporzione se ne calcola il percento.

b) *Determinazione indiretta.* – Si può ricavare con grossolana approssimazione la percentuale d'acqua, prendendo come percentuale di sostanza secca il grado Brix del sugo (V. indietro, n. 1) e sottraendolo da 100; ammettendo cioè che le altre sostanze contenutevi abbiano sul peso specifico un'influenza analoga a quella del saccarosio.

(1) Si può adoperare del quarzo macinato, i cui granelli siano di grossezza tale da passare per un setaccio a maglie di 2 mm. e non per uno a maglie di 1.5 mm.

Maggiore approssimazione si ha seguendo il metodo rifrattometrico. A tal uopo, determinato l'indice di rifrazione del sugo a 20°, se ne deduce mediante la tabella VIII il percento di zucchero, che si considera come sostanza secca, ammettendo che le altre sostanze disciolte abbiano sull'indice di rifrazione un'influenza analoga a quella del saccarosio; la differenza a 100 esprime allora la percentuale d'acqua.

5. Determinazione dei sali (ceneri). – In una capsula di platino si evaporano 10-20 gr. di sugo; si inumidisce il residuo con alcune gocce d'acido solforico concentrato, si scalda cautamente su una fiamma fino a carbonizzazione della massa, poi a fiamma diretta o in una muffola fino a incenerimento completo, avendo cura di non spingere il riscaldamento fino a fusione delle ceneri. Dal peso trovato, che rappresenta i sali solfatizzati, se ne detrae $^1/_{10}$ per avere i sali, di cui si calcola poi il percento.

6. Calcolo delle sostanze fisse non zuccherine (Non zucchero). – Queste sono date dalla differenza fra il percento di sostanza secca e il percento di zucchero. Sottraendo poi dal *Non zucchero totale,* così trovato, il percento dei sali, si ha il *Non zucchero organico.*

7. Calcolo del quoziente di purezza. – Dai risultati dell'analisi del sugo si calcola, mediante una proporzione, lo zucchero per cento di sostanza secca, e tale rapporto dicesi *Quoziente* o *Coefficiente di purezza* del sugo. Se la sostanza secca è stata determinata direttamente, si ha il quoziente di purezza *effettivo;* se invece si prende come valore della sostanza secca il grado Brix del sugo, si ha il quoziente di purezza *apparente.* Infine se si prende la sostanza secca determinata col metodo rifrattometrico, si ha il quoziente di purezza *ottico,* che rappresenta pure un quoziente apparente, ma è in generale più vicino a quello effettivo che il quoziente apparente calcolato dal grado Brix.

8. Determinazione dell'acidità – Nei sughi di diffusione non alterati l'acidità è in generale molto piccola. Quando occorra determinarla, si titolano 100 cm.^{3} di sugo, in presenza di poche gocce di soluzione di fenolftaleina, con soda caustica decinormale; il risultato si esprime in grammi di ossido di calcio necessari per saturare l'acidità di 100 cm.^{3} di sugo, tenendo presente che 1 cm.^{3} di alcali decinormale corrisponde a gr. 0.0028 di Ca O.

***

Nel considerare i risultati dell'analisi del sugo di barbabietola devesi tener conto particolarmente della percentuale in zucchero e del quoziente di purezza. A parità di contenuto zuccherino i sughi aventi un quoziente di purezza più elevato danno un rendimento maggiore in prodotto finale. Lo zucchero invertito non si trova che in piccolissima quantità, e solo nei sughi alterati.

SUGHI DEFECATI

Per l'analisi dei sughi defecati, oltre alle determinazioni del peso specifico, dello zucchero, dell'acqua, del non zucchero, dei sali e del quoziente di purezza, le quali si eseguiscono come è stato descritto pei sughi di diffusione, sono anche necessarie le determinazioni dell'alcalinità e della calce. Non si fa in generale la determinazione dello zucchero invertito, che non si trova in questi sughi a causa della loro alcalinità.

1. Determinazione dell'alcalinità. – Si titolano 50 cm.^{3} di sugo con acido solforico (o cloridrico) decinormale, usando come indicatore la fenolftaleina, ed esprimendo il risultato in ossido di calcio per 100 cm.^{3}; 1 cm.^{3} d'acido decinormale corrisponde a gr. 0.0028 di Ca O. Nelle fabbriche, per semplificare il calcolo, dovendosi fare numerose determinazioni, si suole adoperare un acido di titolo tale che un cm.^{3} corrisponda a gr. 0.01 ovvero a gr. 0.001 di Ca O (a seconda che si tratta di sughi più o meno alcalini), col quale si titolano 10 cm.^{3} di sugo.

2. Determinazione della calce. – Si potrebbe determinare la calce nei sughi col noto metodo di precipitazione mediante l'ossalato ammonico e successiva titolazione col permanganato; ma nell'industria si suole seguire un metodo più sollecito, quello idrotimetrico proposto da Pellet.

A tal uopo si prepara una soluzione alcoolica di sapone (sapone bianco di Marsiglia in alcool di circa 60°; V. Vol. I, pag. 7), di tale concentrazione che 1 cm.^{3} della medesima corrisponda a gr. 0.0005 di Ca O. Il titolo si controlla mediante una soluzione di cloruro di bario, contenente gr. 0.436 di cloruro di bario cristallizzato in un litro; 40 cm.^{3} di questa soluzione (corrispondenti a gr. 0.004 di Ca O) devono richiedere 8 cm.^{3} della soluzione di sapone per formare dopo agitazione una schiuma persistente.

In una bottiglia a tappo smerigliato si versano 20 cm.^{3} di sugo, che si diluiscono con acqua distillata a circa 150; si aggiungono alcune gocce di acido acetico, indi si rende debolmente alcalino con qualche goccia d'ammoniaca, e si titola con la soluzione di sapone, che si aggiunge finchè, agitando la boccia chiusa, si produca una schiuma dell'altezza di 1 cm., persistente almeno per 10 minuti. Il risultato si esprime in ossido di calcio per 100 cm.^{3} di sugo.

***

Sulle conclusioni da trarre dall'analisi dei sughi defecati devesi ripetere quanto già si è detto a proposito dei sughi di diffusione. Le determinazioni dell'alcalinità e del contenuto in calce hanno importanza perchè per esse sono stabiliti dei limiti determinati

a seconda dei casi. I sughi defecati devono essere alcalini; naturalmente però, se l'alcalinità è troppo forte, può portare poi perdite di zucchero nelle operazioni successive di concentrazione del sugo.

SUGHI DENSI E SIROPPI

Le determinazioni principali da eseguire nei sughi densi e nei siroppi sono le stesse che si fanno nei sughi defecati, e si eseguiscono come è indicato qui appresso ai n. 1–6. Talvolta si determina anche il colore, col metodo descritto al n. 7.

In qualche caso può esser presente lo zucchero invertito, e più raramente il raffinosio, per la determinazione dei quali vedasi oltre a Zuccheri greggi.

1. Determinazione del peso specifico. – Il peso specifico dei sughi densi e dei siroppi si determina mediante i densimetri, o, quando occorra una grande esattezza, coi picnometri. L'uso della bilancia di Westphal è reso difficile dalla viscosità di questi prodotti.

Si può anche determinare direttamente il grado Brix coi saccarometri, eventualmente dopo diluizione con un peso uguale o multiplo di acqua, e in tal caso moltiplicando il grado letto per la diluizione (per es. per 2 se si è diluito con un peso uguale di acqua).

Col metodo della diluizione si può anche determinare, con approssimazione spesso sufficiente, il peso specifico servendosi dei densimetri o anche della bilancia di Westphal. In tal caso, dal peso specifico trovato si ricava, con le note tabelle, il grado Brix corrispondente, il quale moltiplicato per la diluizione, dà il grado Brix della soluzione originaria; da questo, occorrendo, si ricava poi con le tabelle stesse il peso specifico corrispondente.

ESEMPIO: Si diluirono 10 gr. di sostanza con 90 gr. di acqua, e il peso specifico della soluzione a 17°.5 era 1.0201. A questo corrisponde un grado Brix 5.1; essendo 10 la diluizione, il grado Brix della sostanza originaria è 51, a cui corrisponde il p. sp. 1.2383.

2. Determinazione dello zucchero. – In una apposita capsula di packfong o di nichel si pesano esattamente gr. 26.048 di sostanza (usando le graduazioni Mohr), e si portano in un palloncino da 100 cm.^{3}, lavando completamente la capsula con acqua. Si aggiunge acetato basico di piombo quanto basta per precipitare le impurezze, ed eventualmente si completa la chiarificazione con un poco di allumina gelatinosa (poltiglia di idrato di alluminio precipitato di fresco e lavato bene con acqua per decantazione); si porta esattamente al segno con acqua, si agita, e dopo riposo si filtra e si polarizza. Il risultato della lettura dà direttamente il percento in peso di zucchero nel sugo.

Nel caso che siano presenti in quantità sensibile lo zucchero invertito e il raffinosio, per la determinazione esatta del saccarosio non basta la polarizzazione diretta, e occorre procedere come è indicato più oltre per il melazzo (Vedi).

3. Determinazione dell'acqua e della sostanza secca. – Si può procedere direttamente o per via indiretta.

a) Determinazione diretta. – Si procede in modo analogo a quello già indicato pei sughi di diffusione; però si adoperano soltanto gr. 3–5 di sostanza, e dopo averli pesati nella capsula già tarata con la sabbia (circa 50 gr.) e con la bacchetta, si porta la capsula stessa in stufa per un quarto d'ora, con che la sostanza diventa fluida e penetra nella sabbia; si toglie la capsula dalla stufa, si pone sopra un foglio di carta lucida, e con la bacchetta si mescola cautamente fino ad ottenere una mescolanza omogenea. Indi si secca in stufa, dapprima verso 70°, poi a 100–110° fino a peso costante, il che richiede di solito circa 8 ore.

b) Determinazione indiretta. – Si può calcolare l'acqua, come nei sughi di diffusione, considerando quale espressione della sostanza secca il grado Brix, o con migliore approssimazione, il percento di zucchero ottenuto col metodo rifrattometrico; in ambedue i casi la differenza a 100 rappresenterà l'acqua.

Quando si abbiano liquidi molto densi o colorati, ovvero contenenti particelle solide, la determinazione dell'indice di rifrazione si può fare dopo diluizione con un peso noto d'acqua, e tenendone debito conto nel calcolo del risultato: se un peso p di sostanza è stato diluito con un peso p' di acqua, e il miscuglio ha un indice di rifrazione corrispondente ad una percentuale a di acqua, la percentuale di questa nella sostanza non diluita sarà data da $a - \frac{(100 - a)\, p'}{p}$.

Naturalmente i risultati della determinazione rifrattometrica sono tanto meno esatti quanto maggiore è la quantità di sostanze disciolte non zuccherine contenute nel liquido in esame; per ovviare in parte a tale causa di errore, nel caso di prodotti molto impuri, è stato consigliato di diluirli, anzichè con acqua, con un peso noto di una soluzione di zucchero puro della quale sia stata prima determinata l'acqua col rifrattometro. In tal caso, per il calcolo, se un peso p di sostanza è stato mescolato con un peso p' di una soluzione di zucchero puro il cui indice di rifrazione corrisponda ad una percentuale a' di acqua, e se l'indice di rifrazione della miscela corrisponde a un tenore in acqua a, il percento d'acqua nella sostanza in esame è dato da $a - \frac{p'\,(a' - a)}{p}$.

4. Determinazione dei sali (ceneri). – Si eseguisce come nei sughi di diffusione, adoperando però soltanto 2 o 3 gr. di sostanza, ed aggiungendovi subito l'acido solforico.

5. Calcolo del non zucchero e del quoziente di purezza. – Si procede come si è già indicato pei sughi di diffusione.

6. Determinazioni dell'alcalinità e della calce. – Si fanno nei sughi densi in modo analogo a quello indicato pei sughi defecati. Si deve però avvertire che, per la determinazione dell'alcalinità, si prendono soltanto 20–25 cm.^{3} di sugo, e si diluiscono quanto basta per avere un liquido poco colorato; se il sugo è tanto colorato da non permettere di apprezzare con sicurezza il cambiamento di colore della fenolftaleina, si farà uso di carte di tornasole molto sensibili, procedendo alla tocca.

Per la determinazione della calce, si prendono soli 10 cm.^{3} di sugo, diluendoli e titolandoli colla soluzione alcoolica di sapone come si è già descritto.

In ambedue le determinazioni, si usa talvolta riferire i risultati a 100 gr. anzichè a 100 cm.^{3} di sugo; a tal uopo basta pesare la sostanza adoperata per la determinazione.

7. Determinazione del colore. – Quando questa determinazione sia richiesta, si può eseguirla con un colorimetro qualsiasi, come quello di Stammer (V. Cap. Olii minerali, Vol. I) o quello di Duboscq (V. Cap. Vini, in questo Vol.).

Nel primo caso, serve per il confronto un doppio disco di vetro colorato in giallo di determinata intensità (*colore normale*), e si pone uguale a 1 il colore di un liquido di cui uno strato di 100 mm. di spessore dia un colore uguale al normale; onde il colore del liquido esaminato si ottiene dividendo 100 per lo spessore dello strato occorrente ad avere un'intensità colorante uguale a quella normale. Si riporta poi il colore trovato a 100 di zucchero puro, tenendo conto del tenore zuccherino del sugo e della diluizione a cui è stato sottoposto per la determinazione.

Se si usa il colorimetro Duboscq, si sceglie come termine di confronto un liquido-tipo, che però non è stato finora stabilito per tutti i casi (alcuni usano soluzioni di zucchero caramellizzato di data intensità colorante, altri una soluzione di iodio all'1 per mille).

MASSE COTTE

Nel procedere all'analisi delle masse cotte, è da ricordare che esse sono prodotti poco omogenei, perchè formati da una parte liquida in cui è sospeso dello zucchero cristallizzato; perciò, per avere dalla loro analisi risultati attendibili, è necessario aver cura di mescolare bene il campione, onde prendere parti, per quanto è possibile, proporzionali dei cristalli e del liquido.

Le determinazioni necessarie per l'analisi di una massa cotta sono le stesse che si fanno nei sughi densi, e si eseguiscono coi metodi già per questi indicati.

Però, per quanto riguarda la determinazione del *peso specifico*, è da avvertire che spesso, nelle fabbriche, basta un dato molto approssimativo, quale si deduce pesando la massa cotta che riempie un grande recipiente (p. es. un secchio) di volume noto. Quando invece occorra fare in laboratorio una determinazione esatta del peso specifico di una massa cotta, si procede nel modo indicato qui appresso per il melazzo.

MELAZZO

Le determinazioni da eseguire nel melazzo sono le stesse che si eseguiscono per l'analisi dei sughi densi e delle masse cotte; sono particolarmente importanti quelle dello zucchero, dell'acqua e del quoziente di purezza. Riguardo ai metodi da seguirsi, meritano speciale menzione le determinazioni del peso specifico, dell'acqua e dello zucchero, mentre per le altre si rimanda a quanto già si è esposto relativamente alle masse cotte. In alcuni casi occorrono pure le determinazioni dello zucchero invertito e del raffinosio, per le quali vedasi oltre a Zuccheri greggi.

1. Determinazione del peso specifico. – Prima di procedere a questa determinazione è necessario eliminare le bolle d'aria racchiuse nella massa, ed eventualmente i corpi estranei in essa sospesi.

Serve bene a tal uopo uno spazioso imbuto, che si empie di melazzo, mentre l'orificio è tenuto chiuso da una bacchetta di vetro; l'imbuto stesso è collocato sopra un bagno cilindrico di metallo, nel quale si trova dell'acqua che si fa bollire, e che non deve toccare l'estremità del collo dell'imbuto; ovvero in un mantello metallico a doppia parete, in cui circola del vapore d'acqua bollente. In tal modo il melazzo diviene fluido, e le bolle d'aria salgono alla superficie insieme alla maggior parte dei corpi estranei sospesi, formando una densa schiuma che protegge il melazzo dall'evaporazione; mentre la sabbia e altre particelle pesanti vanno al fondo. Quando la schiuma si è ben raccolta alla superficie, si toglie l'imbuto dal bagno portandolo su un sostegno, si solleva cautamente la bacchetta per lasciare effluire le prime porzioni di melazzo che trascinano seco le particelle di sabbia, e si torna a chiudere colla bacchetta. Si colloca allora sotto l'imbuto un palloncino graduato di 50 cm.^{3}, precedentemente pesato, e scaldato per evitare la solidificazione immediata del prodotto; ed alzando la bacchetta, vi si fa colare dentro continuatamente del melazzo, fino al principio

del collo, evitando di sporcare il collo stesso al disopra del segno, nel qual caso occorrerebbe pulirlo accuratamente con carta da filtro.

Si lascia quindi a sè alquanto il palloncino per far salire le bolle d'aria eventualmente rimaste nella sostanza, si raffredda a 17°.5 (o a 20° se si adottano i palloncini graduati a questa temperatura), e si pesa; l'aumento di peso indicherà il peso di melazzo adoperato. Si versa quindi cautamente, mediante una pipetta affilata, dell'acqua fino al segno, evitando che essa si mescoli al melazzo, e si torna a pesare per avere il volume dell'acqua aggiunta (ovvero si fa uso di una pipetta graduata per aggiungere l'acqua). Il volume d'acqua aggiunto si sottrae da 50 cm.^{3}, e si ha così il volume del melazzo pesato; infine si calcola il peso specifico di esso dividendone il peso per il volume.

In molti casi si può determinare con sufficiente approssimazione il peso specifico o il grado Brix del melazzo in modo più facile e rapido, seguendo il metodo di diluizione, già indicato per i sughi densi (Vedi).

2. Determinazione dell'acqua. – Oltre che col metodo diretto o indiretto, già descritti pei sughi densi, si può determinare l'acqua nei melazzi col metodo seguente (1):

In un palloncino conico di 400 cm.^{3}, si pesano esattamente 50 gr. di sostanza; vi si aggiungono 200 cm.^{3} di essenza di trementina, e si distilla su bagno di sabbia o d'olio, servendosi d'un piccolo refrigerante e di un termometro. La distillazione comincia a 90–95°, indi la temperatura sale lentamente a 155–160°. Si raccolgono 130–150 cm.^{3} di distillato in un recipiente graduato in decimi di centimetro cubo, e terminata la distillazione si legge il volume dello strato acquoso inferiore, che moltiplicato per 2 dà il percento di acqua nel melazzo.

3. Determinazione dello zucchero. – A causa del colore oscuro del melazzo, la soluzione si fa sciogliendone il mezzo peso normale in 100 cm.^{3}. Nel fare la soluzione avviene di solito che si formi molta schiuma, onde sono molto comodi a questo scopo dei palloncini il cui collo è allargato al disopra del segno. Dopo aver portato la sostanza nel palloncino con poca acqua, si chiarifica con acetato basico di piombo, evitando di adoperarne un eccesso e aggiungendone soltanto finchè produce un precipitato; se il liquido rimane molto colorato, si può chiarificarlo ulteriormente con un poco di poltiglia di allumina gelatinosa precipitata di fresco. Si aggiunge quindi una soluzione di solfato sodico per precipitare l'eccesso di piombo (alcuni preferiscono all'uopo il fosfato sodico o una miscela di fosfato e solfato); si agita, si porta a segno, si mescola bene, si lascia riposare alquanto e si filtra per filtro asciutto.

(1) Testoni: *Staz. sper. agrarie italiane*, 1904, XXXVII, pag. 366.

Con un saggio preliminare si prova se il melazzo contiene zuccheri riducenti in quantità sensibile e tale da influire sulla polarizzazione in modo apprezzabile. In caso negativo, il risultato della polarizzazione diretta della soluzione ottenuta nel modo sopra descritto, moltiplicato per 2 (o per 4 se si è usato un tubo di 10 cm.), dà senz'altro il percento di saccarosio.

Se invece è presente zucchero invertito, 50 cm.^{3} della soluzione suddetta si sottopongono all'inversione col solito metodo, si polarizza la soluzione invertita, e dalle due polarizzazioni si calcola il saccarosio con la formula di Clerget (V. oltre a Zuccheri greggi).

Nel caso che sia presente il raffinosio, si procede pure col metodo d'inversione, e si calcola poi come sarà indicato per gli Zuccheri greggi.

*
* *

I melazzi degli zuccherifici italiani hanno un quoziente di purezza inferiore a 63, che è il limite stabilito dalle nostre leggi doganali e fiscali.

ZUCCHERI GREGGI

Si presentano in cristalli più o meno grossi, umidi, di colore variabile dal bianco gialliccio al bruno, di odore più o meno sgradevole, dovuto a sostanze estranee provenienti dalle bietole (1).

Per l'analisi degli zuccheri greggi sono sempre necessarie le determinazioni dello zucchero (saccarosio) e dei sali solubili, dai cui risultati si calcola poi il rendimento alla raffinazione. Di più possono occorrere le determinazioni dello zucchero invertito, dell'acqua e del non zucchero, e, in qualche caso, quelle del raffinosio, delle ceneri totali, dell'alcalinità e la ricerca dell'anidride solforosa. L'esame dell'intensità del colore è oramai raramente richiesto.

È da avvertire che spesso i campioni di zuccheri greggi si presentano poco omogenei, per la tendenza del liquido siropposo aderente ai cristalli di portarsi al fondo dei recipienti. Onde, prima di procedere all'analisi, occorre rimescolare bene il campione, ciò che si fa per mezzo di una spatola dopo averlo versato tutto in una spaziosa capsula di porcellana, cercando di rompere i grumi eventualmente presenti, e operando il più rapidamente possibile; indi di ripone nel recipiente.

(1) Gli zuccheri greggi di canna hanno odore gradevole.

1. Determinazione del saccarosio. – Il saccarosio si determina per mezzo della polarizzazione, procedendo diversamente a seconda che sono assenti o presenti altre sostanze otticamente attive (zucchero invertito, eventualmente raffinosio). La presenza dello zucchero invertito si riconosce mediante il liquido di Fehling, col saggio preliminare descritto più sotto al n. 2, ovvero mediante il liquido di Soldaini. Il raffinosio non è presente di solito in quantità sensibile; è però da sospettare la presenza di esso negli zuccheri provenienti dalla lavorazione delle melasse. Della presenza del raffinosio sono indizi, non però sempre sicuri, la forma allungata dei cristalli, e la polarizzazione relativamente molto alta, in modo che la somma di essa, dell'acqua e delle ceneri dia già circa 100 o più (1).

In assenza di altri zuccheri, il saccarosio si deduce direttamente dalla polarizzazione, procedendo nel modo indicato qui appresso in *a*). Quando invece sono presenti altre sostanze attive (zucchero invertito, eventualmente raffinosio), per ottenere la percentuale vera di saccarosio occorre procedere nel modo descritto in *b*) (2).

Devesi anche notare che nella pratica industriale si usa spesso indicare il risultato della polarizzazione diretta anzichè la vera percentuale di saccarosio, e dare separatamente la percentuale di zucchero invertito.

a) Determinazione del saccarosio in assenza di altri zuccheri. – In una capsula tarata di packfong o di nichel si pesano gr. 26.048 di zucchero (se si usano i recipienti graduati secondo Mohr a 17°.5; o gr. 26 se si adoperano le graduazioni in cm.^{3} veri a 20°); e si versano, mediante un apposito imbuto dello stesso metallo, in un palloncino misurato di 100 cm.^{3}, eventualmente dopo averli umettati con poca acqua. Si aggiunge acqua fredda, lavando con essa mediante una spruzzetta la capsula e l'imbuto, in modo da riempire il palloncino per non più di tre quarti, e si agita di tempo in tempo fino a soluzione completa; indi si porta al segno con acqua e si mescola bene agitando.

Di solito la soluzione è colorata e torbida e richiede perciò una chiarificazione per poter essere osservata al polarimetro. A tal uopo se ne versano 50 cm.^{3} in nu palloncino di 50–55 cm.^{3} (conservando il rimanente per la determinazione delle ceneri solubili, V. oltre al n. 4), e si aggiunge goccia a goccia dell'acetato basico di piombo in quantità sufficiente a decolorarla, evitando però di adoperarne un eccesso; in ge-

(1) Una polarizzazione molto alta, accompagnata da un forte potere riducente verso il liquido di Fehling, è indizio dell'aggiunta di zucchero di fecola, ciò che del resto avviene raramente.

(2) Lo zucchero invertito è generalmente in piccola quantità negli zuccheri greggi di barbabietola; può trovarsi invece in quantità abbastanza elevata (sino a 2 e più %) negli zuccheri di canna.

nerale ne occorrono 1 o 2 cm.^{3} a seconda dell'intensità del colore. Per accertarsi che la chiarificazione sia stata sufficiente, si agita, si lascia deporre il precipitato, e si osserva se un'altra goccia d'acetato di piombo produce nel liquido sovrastante un nuovo intorbidamento. Quando ciò non avviene, si completa il volume di 55 cm.^{3} con acqua, si agita, si lascia nuovamente depositare per circa un quarto d'ora, e si filtra tutto il liquido per un filtro asciutto di circa 12 cm. di diametro, raccogliendo il filtrato in un cilindro di vetro a piede, e coprendo l'imbuto con un vetro per evitare l'evaporazione. Poichè talora le prime porzioni passano alquanto torbide, è opportuno filtrare nuovamente le prime gocce. In qualche caso la chiarificazione con l'acetato di piombo non è sufficiente, ed allora è stata consigliata l'aggiunta, prima di portare al volume di 55 cm.^{3}, di un poco di poltiglia di allumina gelatinosa. Se nel portare al segno si forma della schiuma, si può eliminarla con una goccia di etere. Il filtrato si polarizza in tubo di 20 cm., e al risultato della polarizzazione si aggiunge $^1/_{10}$ della polarizzazione stessa per tener conto della diluizione. La polarizzazione così corretta rappresenta la percentuale di saccarosio.

b) Determinazione del saccarosio in presenza di altri zuccheri. – Se è presente una piccola quantità di zucchero invertito, per avere la percentuale vera di saccarosio si può semplicemente correggere la polarizzazione aggiungendovi la percentuale dello zucchero invertito moltiplicata per 0.31.

Se invece la quantità di zucchero invertito è superiore al 2%, o se è presente il raffinosio, per avere la percentuale vera di saccarosio bisogna ricorrere al *Metodo d'inversione,* operando come segue: Determinata la polarizzazione diretta come è detto sopra, si sciolgono altri gr. 26.048 dello zucchero da esaminare in circa 80 cm.^{3} di acqua, in un palloncino di 100 cm.^{3}; si aggiunge, goccia a goccia, acetato basico di piombo finchè si produce precipitato, evitandone però un eccesso; si agita, si lascia depositare, e dopo un quarto d'ora si aggiunge cautamente una soluzione satura di solfato sodico, in quantità sufficiente a precipitare l'eccesso di piombo; si porta a volume, si agita bene, si lascia riposare e si filtra. Si introducono 50 cm.^{3} del filtrato in un altro palloncino di 100 cm.^{3}, vi si aggiungono circa 25 cm.^{3} di acqua e 5 cm.^{3} di acido cloridrico di p. sp. 1.188, e si procede all'inversione col noto metodo (V. Metodi generali, pag. 93). Compiuta l'inversione e neutralizzato il liquido, si porta con acqua al volume di 100 cm.^{3}, e si polarizza, tenendo conto della temperatura, la quale deve essere il più possibilmente vicina a 20°. Il risultato si moltiplica per 2 per tener conto della diluizione. Determinata così la polarizzazione prima e dopo inversione, si calcola la percentuale di saccarosio, adoperando, se era

presente zucchero invertito, la formula di Clerget (1) (V. pag. 95):

$$X = \frac{100\ (P - P_1)}{142.66 - 0.5\ t}$$

e se era presente raffinosio, la formula: (V. pag. 97):

$$X = \frac{0.5124\ P - P_1}{0.839}$$

nelle quali P e P_1 sono le polarizzazioni prima e dopo inversione, tenendo conto del segno. Nel caso, del resto raro, che siano presenti contemporaneamente zucchero invertito e raffinosio (V. anche Metodi generali, pag. 98), si può pure applicare quest'ultima formula, correggendo però le polarizzazioni in base allo zucchero invertito trovato.

2. Determinazione dello zucchero invertito. – Questa si fa seguendo uno dei due metodi indicati qui sotto in *b*) e in *c*); per sapere quale di essi occorre seguire è d'uopo procedere prima al saggio preliminare indicato in *a*).

a) Saggio preliminare. – In un palloncino si sciolgono 5 gr. di sostanza in 20 cm.^{3} d'acqua calda, si aggiungono 12 cm.^{3} di liquido di Fehling e si scalda all'ebollizione per due minuti. Se si forma un precipitato rossastro di ossido ramoso in quantità apprezzabile, è presente lo zucchero invertito. In tal caso ,se il liquido è rimasto azzurro, o se filtrato e acidificato con acido acetico, dà col ferrocianuro potassico un precipitato o una colorazione rosso bruna, si può ritenere che lo zucchero invertito è in quantità inferiore, o tutt'al più pochissimo superiore all'1%, e si applica il metodo descritto in *b*). Se invece il filtrato è scolorato e non dà la reazione col ferrocianuro, lo zucchero invertito supera l'1%, e si applica il metodo descritto in *c*) (2).

b) Metodo di Herzfeld. – Si sciolgono gr. 25 del campione in acqua in un palloncino da 100 cm.^{3}, si chiarifica colla quantità necessaria di acetato di piombo, evitandone un eccesso, si porta a volume e si filtra. Ad 80 cm.^{3} del filtrato, portati in altro palloncino da 100 cm.^{3}, si aggiunge a goccia a goccia una soluzione di fosfato o di solfato sodico fino a precipitazione completa dell'eventuale eccesso di piombo; si porta al segno, si agita, si lascia depositare e si filtra di nuovo. Di questo filtrato si prendono per la determinazione 50 cm.^{3}, corrispondenti a 10 gr. di sostanza (nel caso in cui la chiarificazione non fosse necessaria, basterebbe sciogliere 20 gr. del campione in 100 cm.^{3}, filtrare e prendere 50 cm.^{3} della soluzione).

---

(1) La stessa formula serve anche in presenza di glucosio aggiunto.

(2) Il saggio preliminare, ripetuto variando opportunamente la quantità del reattivo o della sostanza, e tenendo conto del coefficiente di riduzione dello zucchero invertito, può servire come determinazione approssimativa di questo.

I 50 cm.³ della soluzione zuccherina si mescolano, in un matraccio conico di circa 250 cm.³, con 50 cm.³ di liquido di Fehling (25 cm.³ di soluzione ramica e 25 di soluzione alcalina), e si porta rapidamente all'ebollizione, mantenendo questa esattamente per due minuti, e procedendo poi nel modo già descritto (V. Metodi generali, pag. 86). Dal peso di rame trovato si deduce il percento di zucchero invertito nella sostanza, mediante la seguente tabella XV. Poichè anche il saccarosio dà luogo a una lievissima riduzione del liquido di Fehling, se si ha una quantità di rame inferiore a 50 mg. (minimo che figura nella tabella), è da ritenersi che lo zucchero invertito sia assente o si trovi in quantità non dosabile.

TABELLA XV.

Percentuale di zucchero invertito nello zucchero, corrispondente al rame pesato, impiegando 10 *gr. di sostanza* (*Herzfeld*).

RAME mg.	ZUCCHERO INVERTITO %	RAME mg.	ZUCCHERO INVERTITO %	RAME mg.	ZUCCHERO INVERTITO %	RAME mg.	ZUCCHERO INVERTITO %
50	0.05	100	0.30	150	0.56	200	0.85
55	0.07	105	0.32	155	0.59	205	0.88
60	0.09	110	0.35	160	0.62	210	0.90
65	0.11	115	0.38	165	0.65	215	0.93
70	0.14	120	0.40	170	0.68	220	0.96
75	0.16	125	0.43	175	0.71	225	0.99
80	0.19	130	0.45	180	0.74	230	1.02
85	0.21	135	0.48	185	0.76	235	1.05
90	0.24	140	0.51	190	0.79	240	1.07
95	0.27	145	0.53	195	0.82	245	1.10

c) METODO DI MEISSL E HILLER. – Si prepara, come nel metodo precedente, la soluzione chiarificata contenente 20 gr. di sostanza in 100 cm.³, e si fa un saggio preliminare, versando goccia a goccia, mediante una buretta graduata, alcuni centimetri cubi di questa soluzione in un miscuglio di 10 cm.³ di liquido di Fehling e 40 cm.³ di acqua, mantenuto in ebollizione, fino a completo decoloramento del liquido.

Dal numero dei centimetri cubi adoperati si calcola approssimativamente la quantità di zucchero invertito esistente nel liquido zuccherino, tenendo conto che 10 cm.³ del liquido di Fehling sono decolorati da circa gr. 0.05 di zucchero invertito.

Dal risultato di questa prova preliminare si stabilisce la quantità di soluzione da adoperare nella determinazione, tenendo conto che la

quantità di zucchero invertito presente in ogni saggio non deve superare gr. 0.2.

Si prende allora la quantità di soluzione a ciò necessaria, la si aggiunge a 50 cm.³ del liquido di Fehling, completando con acqua il volume di 100 cm.³, e si porta all'ebollizione, procedendo esattamente come nel metodo di Herzfeld.

Per il calcolo serve la formula:

$$x = \frac{Cu}{p} \cdot F$$

ove x è il percento di zucchero invertito, Cu la quantità di rame pesata, p il peso di sostanza contenuto nel volume di soluzione adoperato per il saggio, ed F un fattore che varia con le quantità di zucchero invertito e di saccarosio presenti nella soluzione adoperata, e che si può dedurre dalla seguente tabella XXI.

TABELLA XVI.

Fattori per il calcolo dello zucchero invertito negli zuccheri che ne contengono più dell' 1 % (Meissl e Hiller).

RAPPORTO tra saccarosio e zucchero invertito (*S : I*)	QUANTITÀ APPROSSIMATIVA DI ZUCCHERO INVERTITO IN MILLIGRAMMI						
	200	175	150	125	100	75	50
	Valori di F						
0 : 100	56.4	55.4	54.5	53.8	53.2	53.0	53.0
10 : 90	56.3	55.3	54.4	53.8	53.2	52.9	52.9
20 : 80	56.2	55.2	54.3	53.7	53.2	52.7	52.7
30 : 70	56.1	55.1	54.2	53.7	53.2	52.6	52.6
40 : 60	55.9	55.0	54.1	53.6	53.1	52.5	52.4
50 : 50	55.7	54.9	54.0	53.5	53.1	52.3	52.2
60 : 40	55.6	54.7	53.8	53.2	52.8	52.1	51.9
70 : 30	55.5	54.5	53.5	52.9	52.5	51.9	51.6
80 : 20	55.4	54.3	53.3	52.7	52.2	51.7	51.3
90 : 10	54.6	53.6	53.1	52.6	52.1	51.6	51.2
91 : 9	54.1	53.6	52.6	52.1	51.6	51.2	50.7
92 : 8	53.6	53.1	52.1	51.6	51.2	50.7	50.3
93 : 7	53.6	53.1	52.1	51.2	50.7	50.3	49.8
94 : 6	53.1	52.6	51.6	50.7	50.3	49.8	48.9
95 : 5	52.6	52.1	51.2	50.3	49.4	48.9	48.5
96 : 4	52.1	51.2	50.7	49.8	48.9	47.7	46.9
97 : 3	50.7	50.3	49.8	48.9	47.7	46.2	45.1
98 : 2	49.9	48.9	48.5	47.3	45.8	43.3	40.0
99 : 1	47.7	47.3	46.5	45.1	43.3	41.2	38.1

Per servirsi di questa tabella, occorre conoscere la quantità *approssimativa* di zucchero invertito nella soluzione adoperata, ed il rapporto fra saccarosio e zucchero invertito nella sostanza, riferito a 100 di zuccheri totali. La quantità approssimativa di zucchero invertito si può porre uguale a $Cu/2$.

In quanto al rapporto fra saccarosio e zucchero invertito, esso si calcola nel modo seguente: La quantità di zucchero invertito $Cu/2$ essendo contenuta nel peso p di sostanza, con una proporzione se ne deduce il percento, che si indicherà con I; si calcola poi il percento di saccarosio, che si indicherà con S, aggiungendo alla polarizzazione della sostanza in esame, il prodotto 0.31 I.

Trovate così la quantità di saccarosio e di zucchero invertito riferite ad $S + I$ di zuccheri totali, si calcolano facilmente le rispettive quantità in 100 di zuccheri totali. Si hanno così tutti gli elementi per dedurre dalla tabella il coefficiente F, e calcolarne poi il percento *esatto* di zucchero invertito nella sostanza analizzata.

ESEMPIO: Si debba determinare lo zucchero invertito col metodo di Meissl in uno zucchero che polarizza 90.5 al saccarimetro. Nel saggio preliminare siano occorsi circa 5 cm.^{3} di soluzione per decolorare i 10 cm.^{3} di liquido di Fehling; la quantità da adoperare per il saggio dovrà essere inferiore a 20 cm.^{3}, e se ne adoperino, ad esempio, 15 cm.^{3}, ottenendo 296 mg. di rame. La quantità approssimativa di zucchero invertito è allora

$$\frac{296}{2} = 148 \text{ mg.}$$

e perciò il fattore F deve cercarsi nella colonna intestata 150 mg.

La percentuale approssimativa I di zucchero invertito si ha tenendo conto che la soluzione contiene 20 gr. di sostanza in 100 cm.^{3} e perciò 3 gr. nei 15 cm.^{3} adoperati; onde

$$I = \frac{0.148 \times 100}{3} = 4{,}93$$

e la percentuale di saccarosio sarà

$$S = 90.5 + 0{,}31 \times 4{,}93 = 92{,}03.$$

Gli zuccheri totali saranno eguali a

$$S + I = 96{,}96$$

e le quantità di saccarosio e di zucchero invertito in 100 di zuccheri totali saranno date rispettivamente dalle formule

$$\frac{92.03 \times 100}{96{,}96} = 94{,}9$$

$$100 - 94{,}9 = 5{,}1$$

per cui il fattore F si deve cercare nella linea del rapporto 95 : 5, che è il più vicino a quello trovato.

All'intersezione della colonna e della linea indicate si trova, nella tabella, $F = 51{,}2$, da cui infine si calcola la percentuale vera di zucchero invertito:

$$x = \frac{0.296}{3} \times 51{,}2 = 5{,}05\ \%.$$

3. Determinazione del raffinosio. – Il raffinosio (anidro) per cento si calcola mediante la formula (V. pag. 97):

$$Y = \frac{P - X}{1.852}$$

ove P è la polarizzazione diretta e X la percentuale di saccarosio calcolata come è stato già indicato (V. indietro, n. 1 *b*). Se è presente anche zucchero invertito, la polarizzazione va corretta in base allo zucchero invertito trovato (V. anche Metodi generali, pag. 98).

4. Determinazione delle ceneri solubili (sali solubili). – In una capsula di platino tarata, di circa 6 cm. di diametro, si versano 20 cm.^{3} della soluzione del peso normale in 100 cm.^{3}, preparata nel modo già indicato al n. 1-*a* e filtrata; e si evaporano su bagno-maria fino a consistenza sciropposa, il che richiede di solito 3 o 4 ore. Al residuo si aggiungono alcune gocce (circa mezzo cm.^{3}) di acido solforico concentrato, con che la massa rapidamente imbrunisce carbonizzandosi. Si completa la carbonizzazione scaldando la capsula su bagno di sabbia, ovvero cautamente sopra una fiamma, avendo cura di muovere questa in modo che il carbone rigonfio e poroso che si forma non trabocchi dall'orlo della capsula; infine si incenerisce alla muffola, scaldata al rosso scuro in modo da non oltrepassare i 700° perchè le ceneri non fondano; ciò che ordinariamente non richiede più di un'ora.

Si può anche aggiungere l'acido solforico alla soluzione prima di evaporarla; in tal caso l'evaporazione a bagno-maria deve spingersi fino ad avere una massa bruna semisolida la cui superficie appare bucherellata, e il successivo riscaldamento a bagno di sabbia o sulla fiamma deve farsi fino che il carbone si stacca nettamente dalle pareti della capsula; dopo di che s'incenerisce come sopra.

Dal peso dei sali solfatizzati così trovato si detrae $^1/_{10}$ del peso stesso, per avere il peso dei sali (ceneri solubili) non solfatizzati contenuti nella sostanza adoperata. Questo, moltiplicato per 19.195 (se si usa il peso normale 26.048), o per 19.231 (se si adopera il peso normale 26), dà i sali solubili per cento di zucchero.

5. Determinazione delle ceneri totali. – Queste differiscono dai sali solubili solamente nei casi in cui lo zucchero contenga quantità apprezzabili di impurezze minerali insolubili (sabbia, ecc.). Per determinarle, si pesano esattamente 3 gr. di zucchero in una capsula di platino, si inumidiscono con circa ½ cm.^{3} di acido solforico concentrato, e si carbonizzano cautamente su bagno di sabbia o sopra una fiamma; il carbone ottenuto s'incenerisce alla muffola al rosso scuro, come è indicato nella determinazione precedente. Dal peso delle ceneri solfatizzate così trovato si detrae $^1/_{10}$ del peso stesso, per avere le ceneri

(non solfatizzate) contenute nei 3 gr. di sostanza adoperati, e se ne calcola infine la percentuale.

6. Determinazione dell'acqua e calcolo del non zucchero. – In una capsula di metallo (nichel od ottone) o di vetro a fondo piatto, munita di coperchio, si pesano 5–10 gr. di campione a seconda della sua maggiore o minore umidità (ciò che già si vede all'aspetto); si fa seccare in una stufa ad aria, esattamente regolata a 105-110°, per 2 ore, o per un maggior tempo se trattasi di prodotti molto umidi. Si lascia raffreddare in essiccatore, si pesa, quindi si torna a seccare per mezz'ora per assicurarsi che non vi sia ulteriore perdita di peso. Dalla diminuzione di peso avvenuta si calcola il percento d'acqua nel campione.

Sottraendo da 100 la somma delle percentuali d'acqua e di zucchero, si ha il percento di *Non zucchero totale*, da cui sottraendo la percentuale delle ceneri, rimane il *Non zucchero organico*.

7. Calcolo del rendimento alla raffinazione. – Il rendimento di uno zucchero greggio in zucchero raffinato si calcola ammettendo che esso sia uguale alla percentuale di saccarosio, diminuita del contenuto in alcune sostanze estranee o melassogeniche che impediscono la cristallizzazione del saccarosio, moltiplicato per alcuni coefficienti, detti di riduzione o di rifazione, dedotti dalla pratica. Per gli usi del commercio, e secondo la legge italiana, agli effetti fiscali, il calcolo del rendimento degli zuccheri greggi di bietola si fa deducendo dalla percentuale in saccarosio il quintuplo della percentuale in ceneri solubili; perchè si ammette che una parte di sali solubili impedisca la cristallizzazione di 5 parti di saccarosio.

Il modo di calcolare il rendimento può variare secondo gli usi commerciali dei diversi paesi: così in alcuni casi si sottrae dalla polarizzazione, oltre al quintuplo delle ceneri solubili, anche la percentuale di zucchero invertito, tal quale o moltiplicata per altro coefficiente stabilito; in altri si sottrae il quadruplo delle ceneri solubili e il doppio degli zuccheri riducenti; talora infine si stabiliscono dei cali fissi per certe determinate qualità di prodotti (1).

8. Determinazione dell'alcalinità. – Qualora la soluzione acquosa dello zucchero in esame reagisca alcalina, si determina l'alcalinità sciogliendo in acqua 20–50 gr. del campione e titolando la soluzione con acido solforico decinormale, come è stato descritto pei sughi defecati. L'alcalinità si calcola in grammi di Ca O per 100 gr. di zucchero.

9. Ricerca dell'anidride solforosa. – Tale ricerca si fa negli zuccheri provenienti da sughi decolorati mediante l'anidride solforosa. In un palloncino si sciolgono 10 o 15 gr. di zucchero in circa 25 cm.^{3}

(1) Occorre particolarmente tener conto dello zucchero invertito nel calcolo del rendimento dei greggi di canna, che ne contengono spesso in quantità rilevante.

di acqua, si aggiunge un pezzetto di zinco puro (ovvero 0.3-0.4 gr. di magnesio in filo) e 5 cm.³ d'acido cloridrico puro; se era presente anidride solforosa si svolgerà idrogeno solforato, riconoscibile all'odore, e all'annerimento d'una striscia di carta bibula bagnata con soluzione di acetato di piombo, che s'introduce nel collo del palloncino senza farle toccare il liquido.

10. Determinazione del colore. – Quando sia richiesta, si eseguisce sciogliendo una determinata quantità di zucchero (p. es. gr. 20) in palloncino da 100 cm.³ e portando a volume. La soluzione si osserva poi ai colorimetri come è stato indicato pei sughi densi, riferendo i risultati a 100 di zucchero puro.

Nella pratica commerciale, ci si limita talvolta a confrontare lo zucchero in esame con una serie di tipi prestabiliti, quale ad esempio per gli zuccheri di canna la cosidetta *Scala olandese*.

L'importanza dell'esame dell'intensità del colore è anche diminuita dal fatto che possono talora presentarsi degli zuccheri greggi colorati con colori del catrame; la ricerca di questi può farsi eventualmente estraendoli con alcool od altri solventi, fissandoli sulla lana e caratterizzandoli coi metodi indicati agli articoli Paste alimentari, o Tessuti, Analisi chimica.

*
* *

Gli zuccheri greggi delle fabbriche italiane hanno di solito una polarizzazione di 96-97.5 e un contenuto in ceneri di 0.6–1%, e presentano un rendimento di poco inferiore a 94 (in generale 92–94), limite massimo stabilito per gli zuccheri di seconda classe dalle nostre leggi doganali e fiscali. Però si possono riscontrare una polarizzazione e un rendimento anche molto inferiori (talora 85–90 di rendimento), nei bassi prodotti, e in alcuni zuccheri speciali (tipo macfie) preparati per il diretto consumo.

ZUCCHERI RAFFINATI

Si presentano in cristalli molto minuti (semolati), in pani, in pezzi irregolari (pilé), in quadretti, in polvere, di colore bianco. Si usano pure per il consumo diretto i cosidetti *Zuccheri cristallini*, in cristalli piuttosto grandi (circa 1–2 mm.) e non perfettamente bianchi, che sono da considerarsi come semiraffinati, provenendo da un semplice lavaggio (affinazione) dei greggi.

L'analisi degli zuccheri raffinati si riduce in molti casi alla determinazione del saccarosio mediante la polarizzazione diretta; talvolta si determinano anche le ceneri e l'acqua; in rari casi possono essere necessarie altre determinazioni, come quelle degli zuccheri riducenti (zucchero invertito, ed eventualmente glucosio o lattosio aggiunti per frode) e del raffinosio, ovvero la ricerca della saccarina.

I metodi da seguire sono gli stessi che servono per l'analisi degli zuccheri greggi (per il glucosio e lattosio basta tener presente quanto è esposto a Metodi generali, e per la saccarina vedasi oltre a Liquori); avvertendo che in generale le soluzioni non hanno bisogno di chiarificazione con acetato di piombo per la determinazione degli zuccheri. Così la soluzione del peso normale in 100 cm.^{3} può essere osservata tal quale, o tutt'al più dopo semplice filtrazione, al saccarimetro, e il risultato della lettura esprime la percentuale di saccarosio.

* * *

Gli zuccheri raffinati del commercio sono costituiti in generale da saccarosio quasi puro, e presentano una polarizzazione poco inferiore a 100 (di solito 99,5–100). Anche gli zuccheri cristallini contengono di solito più di 99% di saccarosio (spesso intorno a 99,5).

Si avverta però che vengono anche in commercio, per il diretto consumo, degli zuccheri greggi, specialmente coloniali, i quali hanno una polarizzazione molto minore e possono contenere quantità non piccole di zucchero invertito. La sofisticazione degli zuccheri raffinati con glucosio o lattosio è piuttosto rara; quella con saccarina si fa talvolta allo scopo di mascherare quest'ultima.

FETTUCCE ESAURITE

Le fettucce esaurite si possono presentare allo stato fresco o disseccate. Nel primo caso si preparano per l'analisi triturandole e riducendole in poltiglia mediante le apposite macchine già indicate per le fettucce non esaurite (V. indietro a Bietole); nel secondo caso macinandole in polvere fina. L'analisi di questi prodotti si riduce di solito alla determinazione dello zucchero; in qualche caso si determina anche l'acqua.

1. Determinazione dello zucchero. – Si eseguisce preferibilmente coi metodi di digestione acquosa a caldo (V. Bietole, n. 1–*b*).

Se si tratta di fettucce umide, seguendo il metodo Pellet, si porta il doppio peso normale, con 1–2 cm.^{3} di acetato basico di piombo, in palloncino di 200 cm.^{3}, e si aggiungono, oltre il segno, 1.2 cm.^{3} di acqua. Seguendo invece il metodo Sachs–Le Docte si adoperano 60 gr. di polpa con 177 cm.^{3} di acqua contenente acetato basico di piombo (ammettendo un contenuto medio di acqua dell'89.7%, cioè di gr. 53.8 in 60 di polpa). In ambedue i casi la polarizzazione in tubo di 20 cm. dà senz'altro il percento di zucchero.

Nel caso delle fettucce secche, si porta il mezzo peso normale con acetato basico di piombo in un palloncino di 200 cm.^{3}, aggiungendo oltre il segno 6 cm.^{3} in più di acqua (ovvero si portano a 200 cm.^{3},

gr. 12.64 di sostanza se si adottano le graduazioni Mohr, o gr. 12.62 se si usano le graduazioni in cm.^{3} veri); il risultato della polarizzazione in tubo di 20 cm., moltiplicato per 4, dà il percento di zucchero.

2. Determinazione dell'acqua. – Si eseguisce per essiccamento a 105–110°, procedendo come nelle bietole (Vedi).

ACQUE DI RIFIUTO E DI LAVAGGIO

In generale l'esame di queste acque si limita alla ricerca qualitativa ed eventualmente alla determinazione dello zucchero. Talvolta può anche occorrere la determinazione della sostanza secca, che può farsi sia direttamente per essiccamento, sia col peso specifico o mediante i saccarometri (V. Sughi di diffusione).

La ricerca qualitativa dello zucchero in queste acque si fa trattando 2 cm.^{3} del liquido in esame con 5 gocce d'una soluzione alcoolica al 20% di α-naftolo, quindi versandovi cautamente 10 cm.^{3} d'acido solforico concentrato (assolutamente privo d'acido nitrico) in modo che i due liquidi non si mescolino. In presenza di zucchero, alla superficie di separazione si forma un anello violaceo. Con qualche prova di confronto si potrà giudicare anche se trattisi di una quantità di zucchero dosabile, essendo la reazione sensibilissima, ed evidente anche con 0.001% di zucchero.

Quando occorra la determinazione quantitativa, si procede come per i sughi di diffusione. Se la quantità di zucchero è molto piccola, si può far uso di tubi polarimetrici più lunghi di quelli usualmente adoperati; ovvero si concentrano le acque, rese prima leggermente alcaline con qualche goccia di latte di calce, si neutralizza il residuo con acido acetico diluito, si chiarifica, si porta ad un volume ½ od ¼ del primitivo, e si polarizza, tenendo poi conto, nel calcolo, della concentrazione.

MELME

L'analisi di questi residui si riduce di solito alla determinazione dello zucchero, che vi si trova in parte libero e in parte sotto forma di saccarato di calce.

Per la determinazione dello *zucchero libero*, si pesano 47 gr. di melma, si impastano con poca acqua, e si porta la poltiglia ottenuta in un palloncino di 200 cm.^{3}, lavando completamente la capsula con acqua, che si versa pure nel pallone; si porta al segno, si agita, si filtra e si polarizza. Il risultato della polarizzazione in tubo di 20 cm. dà il

percento di zucchero libero, perchè la differenza fra gr. 47 e il doppio del peso normale vale a compensare il volume della parte insolubile.

Per determinare lo *zucchero totale*, si portano, come precedentemente, gr. 47 di melma con acqua in un palloncino di 200 cm.^{3}; vi si aggiungono alcune gocce di fenolftaleina, e quindi, goccia a goccia e agitando, dell'acido acetico concentrato, fino a scomparsa della colorazione rossa. Si chiarifica quindi con acetato basico di piombo; si porta al segno con acqua, eliminando la schiuma con una goccia di etere; si agita, si filtra e si polarizza.

La differenza fra lo zucchero totale e quello libero dà lo zucchero combinato sotto forma di saccarato.

Altri zuccheri

Oltre allo zucchero propriamente detto (saccarosio), vengono in commercio altri zuccheri. Fra questi il principale è il glucosio, di cui si tratta partitamente qui sotto; si trovano inoltre in commercio siroppi di maltosio e di zucchero invertito, all'analisi dei quali si accennerà brevemente.

GLUCOSIO

Il glucosio del commercio, che si ottiene mediante la saccarificazione di sostanze amidacee, si presenta ora allo stato solido (*Glucosio solido*), ora in soluzione molto concentrata (*Glucosio liquido, Siroppi di amido* o *di fecola*). Tanto in un caso che nell'altro il suo colore varia dal bianco al giallastro e talora al bruno, secondo le impurità che contiene.

I campioni di glucosio per l'analisi devono essere prelevati secondo le norme già esposte per i campioni di zucchero e di siroppi di zucchero, e conservati in recipienti puliti, asciutti e ben chiusi.

Le determinazioni che ordinariamente si eseguiscono sul glucosio sono quelle dell'acqua, delle ceneri, degli zuccheri riducenti, della destrina; possono occorrere inoltre quella delle sostanze insolubili e la ricerca delle sostanze dolcificanti artificiali, e, specialmente nei siroppi, le determinazioni dell'acidità, dell'anidride solforosa, e quella dell'arsenico, che in certi glucosi può trovarsi in quantità relativamente rilevante (proveniente dall'acido solforico adoperato nella fabbricazione).

1. Determinazione dell'acqua. – Si pesano esattamente 2–3 grammi di sostanza in una capsula piatta di porcellana, tarata insieme

a una bacchetta di vetro e a circa 50 gr. di sabbia silicea grossolana previamente lavata e calcinata; quindi, se trattasi di glucosio solido o di un siroppo molto denso, si aggiunge un poco di acqua distillata, quanto basta per impastarlo con la sabbia; si rimescola il tutto servendosi della bacchetta, si evapora a secco su bagno-maria, e si pone quindi in una stufa a 105°, tenendovelo fino a costanza di peso. Dalla diminuzione di peso della sostanza adoperata si calcola, con una proporzione, la percentuale d'acqua contenuta nella sostanza.

2. Determinazione delle ceneri. – Si seccano 5–10 gr. di sostanza, in una capsula di platino, dapprima a bagno-maria se trattasi di un siroppo, poi su bagno di sabbia; si carbonizza il residuo secco con precauzione su fiamma diretta, si incenerisce poi il carbone ottenuto sulla fiamma stessa o meglio in una muffola, e si pesano le ceneri.

Se queste sono abbondanti, è opportuno farne l'esame qualitativo, e particolarmente ricercarvi il solfato di calcio e il cloruro di sodio, che provengono dal processo di fabbricazione.

3. Determinazione degli zuccheri riducenti. – Il glucosio commerciale contiene di solito, oltre al glucosio, piccole quantità di altri zuccheri, specialmente maltosio e isomaltosio; ma la determinazione esatta dei singoli zuccheri non è facile, a causa della presenza in questi prodotti delle destrine, il cui potere rotatorio è variabile e mal determinato. Nella pratica di solito si determinano complessivamente gli zuccheri riducenti, calcolandoli tutti come glucosio.

Tale determinazione si fa col liquido di Fehling, seguendo sia il metodo ponderale, sia quello volumetrico. La soluzione si prepara sciogliendo in acqua distillata 10 gr. di sostanza, se trattasi di un glucosio solido, ovvero 15–20 gr. se trattasi di un siroppo; portando il volume ad un litro, e filtrando se occorre attraverso un filtro asciutto e coperto.

Se si vuole seguire il metodo ponderale, che è il più esatto, si adoperano 25 cm.^{3} di questa soluzione, procedendo secondo le prescrizioni già date (V. Metodi generali, pag. 86).

Se invece si vuole seguire il metodo volumetrico, si versano, in tanti palloncini della capacità di circa 150 cm.^{3}, 5 cm.^{3} di ciascuna delle due soluzioni di Fehling e 40 cm.^{3} d'acqua, e si procede a diverse prove come è stato già indicato (V. Metodi generali, pag. 90). Per esempio, in una prima prova si adoperano 5 cm.^{3} di soluzione zuccherina, e nelle successive se ne varia la quantità, fino ad avere due prove in cui le quantità di soluzione zuccherina adoperate differiscano di 0.1 cm.^{3}, e in una sola delle quali il filtrato dopo i due minuti d'ebollizione, acidificato con acido acetico, dia ancora la reazione del rame col ferrocianuro.

Indicando con a la media dei numeri di cm.^{3} di soluzione zuccherina adoperati in queste due ultime prove, e con p il peso di sostanza disciolto in un litro, la percentuale di glucosio nel campione in esame sarà data da $\frac{4945}{a\,p}$ (1).

4. Ricerca e determinazione della destrina. – Della presenza della destrina nel glucosio commerciale si può avere indizio mediante un'osservazione polarimetrica, la quale darà un risultato notevolmente maggiore di quello calcolato per il glucosio presente nella sostanza disciolta (dedotto dalla determinazione eseguitane come al n. 3) (2).

La determinazione quantitativa della destrina si fa, con sufficiente approssimazione, basandosi sul fatto che le diverse destrine si trasformano per inversione in glucosio. Per tale determinazione si può seguire uno dei procedimenti seguenti:

a) Si sciolgono 5 gr. di sostanza in 400 cm.^{3} d'acqua, si aggiungono 40 cm.^{3} di acido cloridrico del p. sp. 1.125, si scalda per 2–3 ore con refrigerante a riflusso in bagno-maria bollente, quindi si raffredda, si neutralizza quasi esattamente con soda caustica (fino a reazione debolmente acida), si porta al volume di 500 cm.^{3}, e nella soluzione ottenuta si determina il glucosio come al n. 3. La differenza fra il glucosio ora trovato e quello determinato direttamente nella sostanza, moltiplicata per 0.9, dà la quantità di destrina.

b) Si introducono gr. 10 di sostanza in un palloncino di 100 cm.^{3} sciogliendoli in poca acqua, e vi si aggiungono 20 cm.^{3} di una soluzione cloridrica di cloruro di sodio (gr. 200 di cloruro sodico in cm.^{3} 800 di acqua e cm.^{3} 200 di acido cloridrico concentrato); si scalda per un'ora in bagno d'acqua bollente, si raffredda, si neutralizza quasi completamente e si porta a volume. Nel liquido ottenuto si determina il glucosio totale dopo inversione della destrina, col liquido di Fehling, come in *a*), ovvero approssimativamente per via polarimetrica: a tal uopo la soluzione, preparata come è detto sopra, di 10 gr. di sostanza invertiti e portati a 100 cm.^{3} (eventualmente dopo chiarificazione con acetato di piombo), si osserva in tubo di 20 cm. al saccarimetro; il risultato della lettura, moltiplicato per 10 e diviso per 3.048, dà il percento di glucosio. Infine dalla differenza fra il glucosio totale dopo inversione della destrina e quello preesistente si calcola, come in *a*), la destrina.

---

(1) Può usarsi, per abbreviare il calcolo, la tabella pubblicata da N. VACCARONI, *Ann. Labor. chim. Centrale Gabelle*, vol. VII, 1914, pag. 253, 259.

(2) È da ricordare però che anche il maltosio e l'isomaltosio hanno un potere rotatorio destrogiro maggiore di quello del glucosio. Per il *coefficiente di polarizzazione* dei glucosi commerciali, V. in seguito, all'art. Canditi, pag. 140.

5. Determinazione delle sostanze insolubili. – Si sciolgono 20 grammi di sostanza in almeno 300 cm.^{3} di acqua, si filtra la soluzione attraverso un filtro precedentemente seccato a 105° e tarato, si raccoglie nel filtro tutta la parte insolubile, la si lava bene con acqua, poi si secca alla temperatura suddetta e si pesa. Il residuo si esamina, ove occorra, al microscopio per riconoscere se contiene amido.

6. Determinazione dell'acidità. – Questa determinazione si fa sciogliendo 10 gr. di sostanza in acqua e titolando con soda decinormale, usando come indicatore la carta di tornasole sensibile o la fenolftaleina. L'acidità si esprime in cm.^{3} di soda normale per 100 gr. di sostanza.

7. Determinazione dell'anidride solforosa. – Si eseguisce in una soluzione della sostanza, col metodo che è indicato pei vini o per le birre (Vedi).

8. Ricerca delle sostanze dolcificanti artificiali. – Questa ricerca si fa in una soluzione piuttosto concentrata della sostanza, coi metodi che sono indicati per i liquori (V. al Cap. Spiriti e liquori).

9. Ricerca e determinazione dell'arsenico. – In 10–20 gr. di sostanza si distrugge la sostanza organica, scaldandola su bagno-maria con acido cloridrico concentrato, e aggiungendo a piccole porzioni clorato potassico; si diluisce alquanto con acqua il liquido scolorato ottenuto, si evapora in capsula di porcellana fino a scacciare il cloro libero e l'eccesso di acido, indi si procede alla ricerca dell'arsenico col metodo di Marsh (V. al Vol. I, pag. 79). Occorrendo, si può anche determinare approssimativamente l'arsenico, con lo stesso apparecchio di Marsh, operando di confronto con soluzioni-tipo a contenuto noto di arsenico, e paragonando fra loro gli anelli ottenuti (1).

***

I glucosi solidi commerciali più puri sono bianchi, senza odore, duri, compatti; mentre quelli di seconda qualità sono più o meno gialli e non così compatti come i primi. I siroppi di prima qualità devono essere incolori, inodori e limpidi; invece quelli di seconda qualità sono gialli, ma pur tuttavia limpidi, e quelli più scadenti possono essere più o meno bruni. Qualora un siroppo sia torbido, ciò può esser dovuto a saccarificazione incompleta, a sostanze minerali, a fermenti.

I glucosi solidi contengono in generale dal 60 all'80 % di glucosio, da 3 a 15% di destrina e altre sostanze organiche non fermentescibili, da 5 a 20% di acqua, e da 0.2 a 0.7% di ceneri; si trovano però anche in commercio dei glucosi molto puri, contenenti fino a 90–96% e più di glucosio e soltanto piccolissima quantità di altre sostanze organiche.

I siroppi di glucosio contengono ordinariamente da 30 a 55% (più spesso da 37 a 45) di glucosio, da 30 a 50% di destrina e simili, da 15 a 25% di acqua; le ceneri variano nor-

(1) V. anche il metodo elettrolitico adottato in Inghilterra: *Ann. des falsifications*, XI, 1918, pag. 84.

malmente da 0.2 a 1%, ma possono salire anche a 2.5%. L'acidità, nei siroppi non alterati, non deve richiedere per la neutralizzazione più di 2 cm.^{3} di soda normale per 100 gr. di siroppo; l'anidride solforosa, secondo alcune prescrizioni, non dovrebbe oltrepassare i 40 mg. per kg. di prodotto, ma spesso se ne riscontra una quantità molto maggiore. Riguardo all'arsenico, non può esserne tollerata una quantità superiore a 4 mg. per kg. di glucosio.

MALTOSIO

Il maltosio viene in commercio solido o sotto forma di siroppi, i quali contengono in generale, oltre al maltosio, altri zuccheri (specialmente glucosio) e destrine. Prodotti di questo genere sono pure gli *Estratti di malto;* tra i siroppi di maltosio sono anche da comprendersi quelli che servono nelle industrie, per le enzime (diastasi) che contengono, come solubilizzanti dell'amido, quali ad es. il *Diamalto,* il *Diastafor,* il *Glicorzo* e simili.

L'analisi dei siroppi di maltosio si fa analogamente a quella del glucosio; in particolare interessano le determinazioni degli zuccheri riducenti e della destrina.

Nei prodotti solubilizzanti sopra citati può anche occorrere la determinazione del potere diastasico.

1. Determinazione degli zuccheri riducenti. – La determinazione esatta delle singole sostanze riducenti in questi prodotti è molto difficile; però nella pratica esse si sogliono determinare complessivamente, e si esprime il risultato, calcolandolo come maltosio (in qualche caso può essere richiesto di calcolarlo come glucosio).

La soluzione si prepara sciogliendo gr. 20 di siroppo in acqua, chiarificando con acetato basico di piombo, eliminando l'eccesso di piombo con solfato sodico, e portando il volume ad un litro.

Nel liquido filtrato si fa la determinazione col liquido di Fehling, seguendo il metodo ponderale o quello volumetrico. Nel primo caso si osservano le prescrizioni già date per il maltosio (V. Metodi generali, pag. 88), e si calcola questo con la tabella XII a pag. 89.

Se invece si segue il metodo volumetrico, si procede come fu già indicato (V. Metodi generali, pag. 90), facendo durare l'ebollizione in ogni prova per 4 minuti; il risultato si calcola come maltosio (coefficiente 0.741), o come glucosio (coefficiente 0.4945), secondo che è richiesto.

2. Determinazione della destrina. – Si determina il glucosio totale dopo inversione della destrina, procedendo come è stato descritto per il glucosio (V. questo, al n. 4); e se ne sottrae la percentuale di zuccheri riducenti preesistenti, determinata come è detto sopra al n. 1, espressa in maltosio e moltiplicata per 1.053 (glucosio proveniente dal-

l'inversione del maltosio presente). La differenza, moltiplicata per 0.9, dà la percentuale di destrina.

3. Determinazione del potere diastasico. – Questa determinazione consiste in una prova di saccarificazione dell'amido mediante la sostanza in esame, e può farsi procedendo come segue (1).

Si prepara della *salda d'amido*, stemperando gr. 15 di fecola di arrow-root in 40 cm.^{3} di acqua fredda e versando in 400 cm.^{3} di acqua bollente; si tiene per mezz'ora, agitando spesso, in bagno d'acqua all'ebollizione, indi si lascia raffreddare, e si porta con acqua al volume di 500 cm.^{3}.

D'altra parte si sciolgono gr. 2 della sostanza da esaminare in 100 cm.^{3} di acqua. Indi si procede alla determinazione del *potere liquefacente*, cioè della capacità della sostanza in esame a solubilizzare l'amido, e poi del *potere diastasico* propriamente detto, cioè della capacità a saccarificarlo.

a) *Potere liquefacente.* – Per determinarlo, si introducono 165–170 cm.^{3} di salda d'amido (contenenti circa gr. 5 di amido) in un palloncino di 200 cm.^{3}, che si pone in un bagno a 40° finchè un termometro immerso nel palloncino segni 38–40°; allora si aggiunge un volume noto di soluzione della sostanza, di solito 20 cm.^{3} (corrispondenti a gr. 0.4 di sostanza), si agita, e si ripone nel bagno, osservando ogni mezzo minuto. La liquefazione si ritiene avvenuta quando il liquido diventa mobile, ed agitandolo, le bolle d'aria risalgono rapidamente alla superficie. Dal tempo trascorso, che rappresenta il tempo impiegato da gr. 0.4 di sostanza per solubilizzare gr. 5 di amido, si calcola, mediante proporzioni, la quantità di amido in grammi che sarebbe solubilizzata da un grammo di sostanza in 30 minuti, ed essa esprimerà il potere liquefacente.

b) *Potere diastasico.* – Per determinarlo si ripone il palloncino, di cui è detto precedentemente, nel bagno e si tiene per mezz'ora a 38–40°; indi vi si aggiungono 3 cm.^{3} di una soluzione di idrato sodico al 10%, si raffredda rapidamente e si porta con acqua al volume di 200 cm.^{3}. Nella soluzione ottenuta si determinano volumetricamente gli zuccheri riducenti col liquido di Fehling, facendo bollire in ogni prova per 4 minuti, e calcolando il risultato come maltosio nei 200 cm.^{3} di soluzione, cioè per gr. 0.4 di sostanza; da esso si ricava, mediante proporzione, il maltosio corrispondente a gr. 1000 di sostanza; sottraendo da questo gli zuccheri riducenti preesistenti nella sostanza stessa, espressi pure in maltosio, si ha la quantità di maltosio in grammi formatasi in 30 minuti per l'azione diastasica di gr. 1000 di sostanza, ed essa esprimerà il potere diastasico.

---

(1) Vedi POLLAK: *Ber. der V Intern. Kongress für angew. Chemie in Berlin* 1903, Vol. III, pag. 581 GALLI e CERADINI: *Rendic. del R. Ist. Lomb. di scienze e lett.*, XLV, 1912, pag. 540.

ESEMPIO: Per la solubilizzazione di gr. 5 di amido mediante gr. 0.4 di sostanza siano occorsi 2 minuti; con la proporzione $0.4 : 5 = 1 : x$ si avrà $x = 12,5$, amido solubilizzato da gr. 1 di sostanza in 2 minuti; e con l'altra, $2 : 12.5 = 30 : y$ si avrà $y = 187.5$, grammi di amido solubilizzati da gr. 1 di sostanza in 30 minuti (potere liquefacente).

Dopo mezz'ora di saccarificazione, la titolazione Fehling abbia dato gr. 2.144 di maltosio nei 200 cm.^{3} di soluzione; questi corrispondono a gr. 0.4 di sostanza, onde il maltosio per gr. 1000 di sostanza si avrà dalla proporzione $0.4 : 2.144 = 1000 : x$, da cui $x = 5360$. Posto che la sostanza stessa contenesse 45% di zuccheri riducenti calcolati come maltosio, gr. 1000 ne conterranno gr. 450, che sottratti da x danno 4910, grammi di maltosio formatisi in 30 minuti per l'azione di gr. 1000 di sostanza (potere diastasico).

ZUCCHERO INVERTITO

L'analisi dei siroppi di zucchero invertito si riduce di solito alla determinazione degli zuccheri riducenti, che si fa col liquido di Fehling, seguendo il metodo ponderale o quello volumetrico (V. Metodi generali), ed esprimendo il risultato in zucchero invertito; ed eventualmente alla determinazione del saccarosio, che si fa per inversione.

Prodotti contenenti zuccheri

Tra questi si comprendono principalmente i canditi, le frutta allo sciroppo, le marmellate, i tamarindi, la cioccolata, i confetti, i biscotti e le farine lattee, i citrati di magnesia effervescenti, il miele, i latti condensati, i liquori, i vini dolci. L'analisi di alcuni di questi prodotti è trattata in vari capitoli (V., ad esempio, per il Latte condensato al Cap. Latte e suoi derivati; per i liquori al Cap. Spiriti e liquori; per i vini dolci al Cap. Vino); per gli altri, si espongono nelle pagine che seguono i metodi analitici da adoperarsi, con speciale riguardo alla determinazione degli zuccheri.

CANDITI

Sono frutti imbevuti e ricoperti di zucchero, preparati mediante immersione e cottura in successivi siroppi sempre più concentrati. Si distinguono principalmente i *Canditi alla livornese*, formati da scorze di cedri e di aranci o da mandarini e altri agrumi, che si presentano ricoperti da una patina bianca zuccherina; quelli *alla portoghese* o *ghiacciati*, preparati come i precedenti ma con diverse specie di frutta; quelli *alla parigina* o *cristallizzati*, che si presentano invece ricoperti da uno strato di zucchero cristallino e brillante.

Oltre alla determinazione degli zuccheri, che si fa nel modo descritto qui sotto, possono occorrere nei canditi, dal punto di vista igienico, la determinazione e l'esame delle ceneri, e le ricerche dei metalli nocivi, delle sostanze dolcificanti, antisettiche e coloranti, per le quali si procede come è indicato più oltre per le marmellate (Vedi).

Determinazione degli zuccheri. – Nelle frutta candite trovasi principalmente del saccarosio, nonchè dello zucchero invertito, dovuto per la massima parte ad inversione del saccarosio prodottasi durante la preparazione dei canditi stessi; e di solito anche del glucosio aggiunto.

Il metodo da seguirsi per la determinazione degli zuccheri nelle frutte candite è il seguente.

a) Preparazione delle soluzioni. – Si prende un determinato peso dei canditi da analizzare, per es. 40, 50 o 100 gr., e si spappola in un mortaio, aggiungendo acqua calda che tenga in sospensione un poco di carbonato di calcio precipitato, per saturare gli acidi organici liberi eventualmente presenti. Si versa poi la poltiglia in un pallone tarato a collo largo, di 200, 250 o 500 cm.^{3} a seconda della quantità di campione adoperata. Si lava il mortaio con acqua, che si versa pure nel pallone, sino a che questo sia riempito per circa $^3/_4$ del suo volume, e si lascia in riposo da un giorno all'altro. Indi si aggiunge a poco a poco la solita soluzione di acetato basico di piombo, sino a che non si produca più precipitato; si agita bene, si lascia in riposo per qualche tempo, e poscia si elimina l'eccesso di piombo aggiungendo una soluzione satura di solfato sodico. Si agita di nuovo vivamente ed a lungo, poi si lascia ancora riposare. Dopo ciò si porta a volume esattamente con acqua, ed in più si aggiunge una quantità d'acqua pari al 6% del peso delle frutta adoperate per la determinazione (per compensare il volume delle sostanze insolubili); si agita bene, e poi si filtra per filtro asciutto.

Del liquido filtrato se ne versano 50 cm.^{3} in un palloncino da 100 cm.^{3}, vi si aggiungono 5 cm.^{3} di acido cloridrico di p. sp. = 1.10 e si procede all'inversione nel solito modo; indi si neutralizza con soluzione di soda o potassa caustica, si porta al volume di 100 cm.^{3}, e si filtra, se è necessario.

b) Determinazione del saccarosio e degli zuccheri riducenti (1). – Si determinano le polarizzazioni al saccarimetro a scala Ventzke, tanto del liquido filtrato non invertito, come di quello invertito, tenendo conto della temperatura (che preferibilmente deve essere vicina a 20°).

(1) I calcoli relativi a tali analisi possono essere abbreviati usando le tabelle appositamente calcolate da N. Vaccaroni (*Ann. Labor. chim. Centrale Gabelle*, Vol. VII, 1914, pag. 253 e seg.).

Dalle polarizzazioni prima e dopo inversione si calcola il saccarosio per cento s contenuto nella sostanza analizzata, mediante la formula di Clerget:

$$s = \frac{26.048\,(P - P_1)}{142.66 - 0.5\,t}$$

ove P e P_1 sono le polarizzazioni prima e dopo inversione, riferite a 100 gr. di sostanza in 100 cm.^{3}, tenendo conto dei segni, e t la temperatura del liquido durante l'osservazione.

D'altra parte, in entrambi i liquidi, non invertito e invertito, si fa la determinazione degli zuccheri riducenti col liquido di Fehling, seguendo il metodo volumetrico (V. indietro a Metodi generali, pag. 90).

Col risultato della titolazione Fehling prima dell'inversione si calcolano gli zuccheri riducenti preesistenti, come segue: se n è la diluizione totale subita dalla soluzione non invertita di g grammi della sostanza in V cm.^{3}, prima di sottoporla al trattamento col liquido di Fehling, e se a è il numero di cm.^{3} di soluzione adoperati per ridurre 10 cm.^{3} di liquido di Fehling (diluiti con 40 d'acqua), la percentuale r di zuccheri riducenti preesistenti nella sostanza (calcolati come zucchero invertito) sarà data dalla formula:

$$r = \frac{5.15\,n\,V}{a\,g}.$$

Si calcola poi, col risultato della titolazione Fehling nel liquido invertito, la percentuale r' di zuccheri riducenti totali dopo inversione, mediante la formula:

$$r' = \frac{5.15\,n'\,V}{a'\,g}$$

del tutto analoga alla precedente, ma dove n' ed a' si riferiscono alla soluzione invertita.

Infine si controlla il saccarosio, calcolandolo dagli zuccheri riducenti trovati prima e dopo inversione, secondo la formula:

$$s = 0.95\,(r' - r).$$

In quanto agli zuccheri riducenti preesistenti, per riconoscere se essi sono formati da solo zucchero invertito, ovvero se è presente anche del glucosio aggiunto, basta calcolare la rotazione che sarebbe data dagli zuccheri riducenti totali trovati dopo inversione, se essi risultassero di solo zucchero invertito, ricordando che 1 gr. di zucchero invertito in 100 cm.^{3} Mohr devia — 1°.191 Ventzke a 20° C.

Se tale rotazione calcolata è all'incirca uguale o meno levogira di quella osservata nel liquido invertito, è presente soltanto zucchero invertito; in tal caso, poichè lo zucchero invertito preesistente proviene da inversione di una parte del saccarosio adoperato nella fabbricazione, volendo calcolare la quantità totale di saccarosio aggiunto, bisogna aggiungere alla percentuale di saccarosio trovata quella dello zucchero invertito moltiplicata per 0.95.

Se invece la rotazione calcolata è più levogira di quella osservata, è presente anche glucosio; in tal caso per determinare le quantità dei singoli zuccheri presenti si procede come è indicato qui appresso in *c*).

c) Determinazione dei singoli zuccheri in presenza di glucosio. – Se il glucosio adoperato nella preparazione dei canditi fosse puro ed esente da destrine, le quantità di zucchero invertito preesistente e di glucosio potrebbero calcolarsi con le seguenti formule (1):

$$x = \frac{P - \alpha r - 3.839\ s}{3.048 - \alpha}$$

$$y = r - x$$

nelle quali x e y sono le percentuali di destrosio e di zucchero invertito nella sostanza, α la rotazione al saccarimetro di 1 gr. di zucchero invertito sciolto in 100 cm.^{3} in tubo di 20 cm., alla temperatura a cui furono fatte le osservazioni ottiche (tenendo conto del segno, cioè — 1.191 se si osservò a 20°), e P, r ed s hanno lo stesso significato che nelle formule precedenti.

Però è da avvertire che il glucosio commerciale, che si adopera nella preparazione dei canditi (di solito glucosio liquido), contiene quasi sempre quantità notevoli di destrine; onde le formule suddette non sono adoperabili, se non tutt'al più per confermare se vi fu aggiunta di glucosio. La quantità di questo può allora determinarsi soltanto se si conosce la composizione del glucosio commerciale adoperato nella preparazione dei canditi in analisi, del quale è necessario quindi esaminare un campione. Ciò si fa nel modo più semplice e con sufficiente approssimazione pei casi pratici, col procedimento descritto qui sotto in 1; dopo di che se ne applicano i risultati all'analisi dei canditi procedendo come è esposto di seguito in 2 (2).

1. *Esame del glucosio.* – Si introducono gr. 10 di glucosio in un palloncino di 100 cm.^{3}, con acqua fino al volume di circa 50 cm.^{3}, vi si aggiungono 5 cm.^{3} di acido cloridrico di p. sp. 1.10, e si scalda a 67–70°

(1) Vedi Bianchi A. e Severini O.: *Ann. Labor. chim. Centrale Gabelle*, Vol. III, 1897, pag. 146.
(2) Vedi Armani G. e Barboni L.: *Ann. Labor. chim. Centrale Gabelle*, Vol. VII, 1914, pag. 1.

per un quarto d'ora, come nell'inversione del saccarosio (per mettersi nelle stesse condizioni che nell'esame dei canditi); poi si raffredda, si neutralizza e si porta a volume.

Nella soluzione così ottenuta si determina la rotazione al saccarimetro, in tubo di 20 cm., a temperatura vicina a 20°; e vi si determinano pure, dopo conveniente diluizione, gli zuccheri riducenti col liquido di Fehling, seguendo il metodo volumetrico, e calcolandoli come glucosio (V. indietro a Glucosio, pag. 131). Infine si divide la polarizzazione (riferita a 100 gr. di sostanza in 100 cm.^{3}) per la percentuale di glucosio trovata, e si ha il cosidetto *coefficiente di polarizzazione* del glucosio commerciale in esame, cioè la rotazione al saccarimetro, in tubo di 20 cm., di una soluzione contenente in 100 cm.^{3} una quantità di sostanza tale che contenga esattamente 1 gr. di glucosio puro.

2. *Esame dei canditi.* – Della soluzione invertita, preparata come è detto sopra in *a*) (V. pag. 137), si determinano la polarizzazione e il potere riducente. Si indichi, come in *b*) (V. pag. 138), con P_1 la polarizzazione dopo inversione, rapportata a 100 gr. di sostanza in 100 cm.^{3}; e con r' gli zuccheri riducenti per cento dopo inversione, i quali però in questo caso devono calcolarsi, anzichè col coefficiente 0.515 dello zucchero invertito, con un coefficiente compreso fra quelli dello zucchero invertito e del glucosio, e che generalmente si può porre uguale a 0.510. Chiamando x e y le percentuali di glucosio *puro* e di zucchero invertito, e c il *coefficiente di polarizzazione* del glucosio commerciale adoperato, si avranno le equazioni:

$$x + y = r'$$

$$c\,x - 1.191\,y = P_1$$

dalle quali si ricava:

$$y = \frac{c\,r' - P_1}{c + 1.191}$$

$$x = r' - y$$

Dalla percentuale y di zucchero invertito si risale poi al saccarosio totale aggiunto, moltiplicandola per 0.95; e dalla percentuale x di glucosio puro si risale al glucosio commerciale aggiunto moltiplicandola per 100 e dividendola per il percento di glucosio puro contenuto nel glucosio commerciale adoperato.

ESEMPI: 1. La soluzione di gr. 40 di canditi in 200 cm.^{3} ruoti al saccarimetro, a 20° e in tubo di 20 cm., + 33; la soluzione stessa invertita (e portata a volume doppio) ruoti — 6.7; onde $P = 33 \times 5 = 165$ e $P_1 = -6.7 \times 10 = -67$. Gli zuccheri riducenti, trovati con le titolazioni Fehling e calcolati come zucchero invertito, siano prima

dell'inversione 1.98%, dopo inversione 49.22%. Applicando la formula di Clerget si ha i saccarosio:

$$s = \frac{26.0.48\ (165 + 67)}{132.66} = 45.55\%$$

Dai risultati delle titolazioni Fehling si ha pure il saccarosio:

$$s = 0.95\ (49.22 - 1.98) = 44.88\%$$

numero abbastanza concordante col precedente, data la natura complessa dei prodotti di cui si tratta.

La rotazione calcolata, per 49.22% di zucchero invertito, sarebbe:

$$-49.22 \times 1.191 = -58.6;$$

poichè quella osservata dopo inversione è — 67, cioè più levogira, ciò indica un eccesso di levulosio e quindi assenza di glucosio aggiunto. Ed infatti, applicando la formula che dovrebbe dare la percentuale x di destrosio, si avrebbe:

$$x = \frac{+165 + 1.191 \times 1.98 - 3.839 \times 45.55}{3.048 + 1.191}$$

che dà una quantità negativa (cioè assenza di destrosio).

2. Dovendosi analizzare dei canditi preparati con aggiunta di glucosio, si è esaminato un campione del glucosio commerciale adoperato: la soluzione (invertita) di gr. 10 in 100 cm.^{3} ruoti al saccarimetro, in tubo di 20 cm. a 20°, +67.2, onde la rotazione di 100 gr. in 100 cm.^{3} è $67.2 \times 10 = +672$; con la titolazione Fehling si sia trovato 42% di zuccheri riducenti (glucosio puro); il coefficiente di polarizzazione sarà:

$$c = \frac{672}{42} = +16.$$

La soluzione invertita ottenuta dai canditi in esame (gr. 50 in 250 cm.^{3}; 50 cm.^{3} invertiti e portati a 100 cm.^{3}) ruoti + 17.5, onde $P_1 = +175$; con la titolazione Fehling nella stessa soluzione invertita siasi trovato 68.10% di zuccheri riducenti totali.

Si avranno le equazioni:

$$x + y = 68.10$$

$$16\ x - 1.191\ y = 175$$

da cui si ricava:

$$y = \frac{16 \times 68.10 - 175}{16 + 1.191} = 53.20$$

$$x = 68.10 - 53.20 = 14.90$$

Dalla percentuale y di zucchero invertito si ricava quella di saccarosio $= 53.20 \times 0.95 = 50.54$. Dalla percentuale x di glucosio puro si ricava quella di glucosio commerciale $= 14.90 \times \frac{100}{42} = 35.48$. Quindi i canditi esaminati contenevano:

Saccarosio aggiunto = 50.54%
Glucosio commerciale aggiunto = 35.50%.

* * *

Il valore dei canditi dipende, oltre che dalle qualità di frutti adoperate e dal modo di preparazione, anche ed essenzialmente dalla quantità di zucchero e di glucosio che contengono. I prodotti genuini non devono essere addizionati di sostanze antisettiche e dolcificanti artificiali, nè contenere metalli nocivi.

FRUTTA AL SIROPPO

Sono frutta immerse in un siroppo zuccherino, che può essere preparato con saccarosio e con aggiunta o no di glucosio. Sono qui da considerare anche i *Canditi alla marsigliese* o *al giulebbe,* che consistono in frutta che hanno subìto le prime operazioni della canditura, ma non l'ultima cottura, e sono poi state immerse in un denso siroppo; e le *Mostarde,* formate da frutti tali e quali o previamente canditi, immersi in un siroppo (più di rado in una soluzione di miele o in mosto concentrato) e talvolta addizionati di un poco di senapa.

L'analisi di questi prodotti comprende in generale le stesse determinazioni che si fanno nei canditi (Vedi); occorre solo aggiungere qui alcune avvertenze relative alla determinazione degli zuccheri.

Determinazione degli zuccheri. – Per eseguirla occorre prendere pesi di frutta e di siroppo proporzionali a quelli contenuti in tutto il campione che si deve analizzare. A tal uopo, si pesa dapprima l'intero campione col recipiente, poi lo si versa sopra un grande imbuto, lasciando sgocciolare completamente il siroppo in un pallone; si pesa il recipiente vuoto, quindi vi si rimettono le frutta sgocciolate e si torna a pesare; dalle pesate fatte si deduce facilmente il peso delle frutta e del siroppo. Per l'analisi si prendono allora pesi di frutta e di siroppo corrispondenti al rapporto in cui sono contenuti nel campione, in modo da avere 100 gr. in totale; si riduce il tutto a poltiglia con acqua calda tenente in sospensione un po' di carbonato di calcio, e si procede, per tutto il resto, esattamente come è stato indicato per le frutta candite, calcolando il saccarosio e gli zuccheri riducenti (zucchero invertito, glucosio) per 100 di campione complessivo (frutta più siroppo).

Quando si vuol conoscere la quantità di zucchero (saccarosio) impiegato nella preparazione delle frutta siroppate, bisogna detrarre dallo zucchero totale (zucchero invertito moltiplicato per 0.95, più saccarosio) contenuto nel campione in esame, lo zucchero naturale (calcolato anch'esso come saccarosio) dovuto alla quantità di frutta contenuta nel campione stesso. Per fare ciò bisogna naturalmente conoscere il tenore zuccherino delle varie frutta, ciò che richiede l'analisi delle stesse qualità di frutta conservate in acqua, nelle stesse condizioni di quelle siroppate, ma senza aver avuta alcuna aggiunta di zucchero.

***

Riguardo alle deduzioni che si possono trarre dai risultati analitici, vale quanto si è già detto per i canditi.

MARMELLATE

Le *Marmellate* o *Conserve di frutta* risultano di polpa di frutta, cotta con aggiunta di zucchero e spesso anche di glucosio. Prodotti analoghi sono le *Gelatine di frutta*, ottenute con sughi di frutta anzichè con la polpa; e i *Siroppi di frutta*, formati da sughi di frutta addizionati di siroppo zuccherino senza cottura.

Per l'analisi di questi prodotti possono occorrere le determinazioni e ricerche seguenti.

1. Determinazione degli zuccheri. – Si pesano 50 gr. di sostanza, si stemperano in acqua calda con aggiunta di carbonato di calcio, e si procede in tutto come è stato indicato pei canditi.

2. Determinazione delle sostanze insolubili. – Si fa specialmente nelle marmellate. Si trattano 25 gr. di sostanza con circa 150 cm.^{3} di acqua, e si scalda a bagno-maria per mezz'ora agitando spesso; si decanta il liquido su un filtro seccato a 105° e tarato, si lava il residuo con acqua bollente portandolo in ultimo sul filtro stesso e aiutando la filtrazione, se occorre, con una leggera aspirazione; infine si secca il filtro col residuo insolubile a 105° e si pesa.

Il liquido filtrato, portato a un volume noto (per es. 250 cm.^{3}), si conserva per altre determinazioni.

3. Determinazione dell'estratto. – Si evaporano a secco in una capsula di platino 20 cm.^{3} della soluzione filtrata ottenuta nella determinazione precedente, e si secca il residuo in stufa a 100–105° fino a peso costante.

Si può anche ottenere indirettamente l'estratto con sufficiente esattezza determinando il peso specifico della soluzione e ricavandone la percentuale in sostanze disciolte (calcolate come saccarosio) mediante le note tabelle (per es. quella per il calcolo dell'estratto nei vini, V. al Cap. Vino), ovvero mediante un saccarometro (in volume).

Sottraendo dall'estratto secco gli zuccheri (saccarosio più zuccheri riducenti) si hanno le *sostanze estrattive non zuccherine* (destrina, ecc.) contenute nella sostanza.

4. Determinazione dell'acqua. – La percentuale di acqua può determinarsi direttamente, procedendo come è stato indicato pei sughi densi e siroppi (Vedi pag. 114); ovvero può aversi indirettamente, sottraendo da 100 le percentuali di sostanze insolubili e di estratto.

5. Determinazione delle ceneri. – In una capsula di platino si seccano 5–10 gr. di sostanza, si carbonizza cautamente il residuo su una fiamma, e si incenerisce in muffola al rosso scuro.

Se le ceneri sono in quantità notevole, se ne fa l'analisi qualitativa, per ricercarvi le sostanze minerali eventualmente presenti (solfato di bario, gesso, creta, sabbia, ecc.). Nelle ceneri stesse si ricercano pure i metalli pesanti.

6. Ricerca dei metalli nocivi. – La presenza di questi, che possono provenire sia dai recipienti in cui i prodotti sono stati preparati e conservati, sia da colori minerali aggiunti, è già almeno in parte svelata dall'esame delle ceneri (V. sopra). Per una ricerca più completa, e specialmente pei metalli che possono essere eliminati nell'incenerimento sotto forma di composti volatili, si seguirà uno dei noti procedimenti per la distruzione delle sostanze organiche, per es. con acido cloridrico e clorato potassico, esaminando il residuo coi soliti metodi dell'analisi qualitativa.

7. Determinazione dell'acidità. – Se non sono presenti acidi volatili, questa determinazione su fa sulla soluzione ottenuta al n. 2, titolandone un volume noto con alcali decinormale in presenza di fenolftaleina, ed esprimendo il risultato in centimetri cubi di alcali normale per 100 gr. di sostanza.

In presenza di quantità apprezzabili di acidi volatili, occorre invece operare su un'altra porzione pesata di sostanza, che si stempera in acqua fredda, portando a un volume noto, prendendo una parte aliquota del liquido, decantato o filtrato se occorre su lana di vetro, e titolandola come sopra (*acidità totale*). D'altra parte, si determina anche l'*acidità fissa,* evaporando a bagno-maria quasi a secco un volume noto della soluzione ottenuta al n. 2, riprendendo il residuo con acqua e titolando come precedentemente; e si ha poi l'*acidità volatile* per differenza fra l'acidità totale e quella fissa.

8. Ricerca delle materie coloranti organiche estranee. – Si ricercano particolarmente i colori organici artificiali, coi metodi che sono indicati pei liquori e pei vini (V. ai Cap. Spiriti e liquori e Vino).

9. Ricerca delle sostanze antisettiche. – Per la ricerca di queste, e specialmente degli acidi solforoso, borico, salicilico e della formaldeide, si seguono i metodi che saranno indicati pei vini e per le birre (V. ai relativi capitoli).

10. Ricerca delle sostanze dolcificanti artificiali. – Si fa come nei liquori (V. Cap. Spiriti e liquori).

11. Ricerca e determinazione della destrina. – La destrina si trova sopratutto nei prodotti contenenti glucosio commerciale, e la sua presenza è già dimostrata dall'elevato potere rotatorio destrogiro (V. Canditi, Determinazione degli Zuccheri, *c*). Per determinarla, si prendono 100 cm.^{3} di soluzione invertita, preparata come per la determinazione degli zuccheri (Vedi al n. 1), si trattano come è indicato all'ar-

ticolo Glucosio, n. 4, per trasformare la destrina in glucosio, e si determinano nel liquido risultante gli zuccheri riducenti col liquido di Fehling. La differenza fra gli zuccheri riducenti ora trovati e quelli trovati nella soluzione invertita, moltiplicata per 0.9, dà la quantità di destrina.

12. Ricerca della gelatina. – Si sciolgono in una capsula di porcellana 20–30 gr. di sostanza in circa 10 cm.^{3} di acqua; si precipita con 100–150 cm.^{3} di alcool, si lascia riposare, si decanta il liquido, e il precipitato rimasto aderente alla capsula si divide in due parti. Una di queste si scalda in tubo da saggio con calce viva: in presenza di gelatina si ha sviluppo d'ammoniaca. L'altra porzione si scioglie in acqua, e si saggia con soluzione di acido picrico o di tannino, che in presenza di gelatina danno un precipitato.

13. Ricerca del gelosio (agar-agar). – Il gelosio contiene generalmente delle diatomee, che si possono isolare e riconoscere al microscopio. A tal uopo, si fa bollire la sostanza con acido solforico al 5%, si aggiunge qualche cristallino di permanganato potassico, si lascia depositare e si osserva al microscopio la parte insolubile; ovvero si sottopone alla centrifugazione la sostanza scaldata con un poco di acido cloridrico, e si osserva il deposito. Le diatomee proprie del gelosio si riconoscono all'aspetto caratteristico: particolarmente si riscontra l'*Arachnoidiscus japonicus*, di forma circolare, con la superficie segnata da strie radiali assai marcate.

Certe qualità di gelosio molto pure non contengono diatomee; in tal caso se ne può riconoscere la presenza procedendo così: si precipita con alcool come nella precedente ricerca della gelatina; il precipitato ottenuto si scioglie in 50 cm.^{3} di acqua all'ebollizione, si aggiunge acqua di calce fino a reazione nettamente alcalina, si fa bollire per due o tre minuti e si filtra su tela. Il liquido filtrato si neutralizza quasi completamente con soluzione di acido ossalico, si evapora a secco su bagno-maria, e si suddivide il residuo con una bacchetta di vetro. Indi, se era presente gelatina, si tratta con 2 cm.^{3} di formaldeide e si evapora di nuovo a secco. In ogni caso, si riprende il residuo con 50 cm.^{3} d'acqua, si fa bollire alcuni minuti e si filtra a caldo per un imbuto circondato da un mantello in cui circola acqua calda o vapore; si evapora il filtrato fino a 6–8 cm.^{3}, e si versa in un tubo da saggio: se era presente gelosio, il liquido si rapprende col raffreddamento in una massa gelatinosa.

14. Esame microscopico. – Si fa sopratutto nelle marmellate, e preferibilmente di confronto con campioni d'origine sicura, per caratterizzare gli elementi anatomici delle frutta adoperate, e per riconoscere se siano presenti elementi di diverse frutta, ciò che avviene specialmente se trattasi di prodotti preparati con residui e scarti della lavorazione dei canditi.

***

Le marmellate e le gelatine contengono quantità rilevanti di zuccheri (di solito da 50 a 70% compresa eventualmente la destrina del glucosio adoperato), i quali costituiscono quasi il totale dell'estratto secco nelle gelatine, mentre le marmellate sogliono contenere notevole quantità di sostanze estrattive non zuccherine (fino a 5–6% e più). Le sostanze insolubili sono in quantità sensibile nelle marmellate, trascurabile nelle gelatine. Le ceneri, nei prodotti genuini, variano di solito da 0.2 a 0.4%. L'acidità varia secondo le qualità delle frutta; ma in generale nei prodotti non alterati deve essere saturata da pochi cm.^{3} di alcali normale per 100 gr., e deve risultare interamente da acidi fissi. I prodotti genuini non devono contenere sostanze coloranti estranee, antisettiche e dolcificanti artificiali, nè metalli nocivi, e non devono essere addizionati di gelatina o di gelosio.

TAMARINDI

I tamarindi del commercio contengono generalmente, oltre allo zucchero naturale dei frutti (zucchero invertito), anche una quantità spesso notevole di zuccheri aggiunti. La loro analisi si riduce di solito alla determinazione degli zuccheri, per la quale si procede così.

In una grande capsula di porcellana si stemperano 100 gr. di tamarindi con acqua calda, aggiungendo una quantità di carbonato di calcio sufficiente a neutralizzare gli acidi organici; si scalda a bagno maria, e si decanta il liquido, attraverso un filtro di tela, in un pallone da due litri. Si tratta quindi il residuo insolubile, nella capsula stessa, siccessivamente con nuove quantità di acqua calda, filtrando ogni volta il liquido nel medesimo pallone attraverso lo stesso filtro di tela già adoperato, e ciò fino ad avere quasi due litri di soluzione. Dopo essersi accertati che, facendo digerire i tamarindi così esauriti con nuova acqua, questa non riduce più il liquido di Fehling, si aggiunge, nel pallone stesso, acetato basico di piombo finchè si ha un precipitato, si agita, si lascia alquanto in riposo, e poi si precipita l'eccesso di piombo con solfato sodico. Si porta al volume di 2 litri, si filtra, si invertono 50 cm.^{3} del filtrato portandoli poi a 100 cm.^{3}, e si fanno le letture polarimetriche e le determinazioni Fehling, prima e dopo inversione, operando e calcolando nello stesso modo già descritto pei canditi. È da avvertire che generalmente si può fare a meno della inversione giacchè i tamarindi non contengono saccarosio.

CIOCCOLATA

La *Cioccolata pura* è una miscela di cacao torrefatto e polverizzato con zucchero (saccarosio), eventualmente con aggiunta di un eccesso di grasso, talora aromatizzata con piccola quantità di essenze

o spezie diverse. Si prepara assai spesso anche la *Cioccolata fecolata*, cioè contenente, oltre ai componenti suddetti, anche fecola; analoghi prodotti si fanno con aggiunta di farine diverse (di riso, avena, ecc., di castagne, di semi oleosi come nocciuole, arachidi e simili). Talora, nelle cioccolate scadenti, si aggiungono anche gusci di cacao polverizzati; raramente si impiegano oltre al saccarosio altri zuccheri (glucosio); altre sofisticazioni si fanno con aggiunta di destrina, gomme, gelatina. È poi da ricordare la *Cioccolata al latte*, preparata con cacao, zucchero e polvere o estratto di latte.

L'analisi della cioccolata comprende principalmente i saggi e le determinazioni qui sotto indicate. Si avverta che, nel caso di cioccolate contenenti inclusioni di sostanze estranee (semi interi di nocciuole, mandorle, ecc., liquori), è opportuno separare meccanicamente lo strato di cioccolata dalle sostanze incluse ed esaminarlo a parte (1).

1. Caratteri esterni ed organolettici. – Si osserva sopratutto il colore, la consistenza, l'omogeneità, l'odore, il sapore del prodotto. Da questi caratteri si possono trarre colla pratica utili indizi sulla qualità di esso.

2. Esame microscopico. – Da alcuni grammi della cioccolata in esame si elimina il grasso mediante estrazione col tetracloruro di carbonio, e lo zucchero mediante lavaggio sopra un filtro con poco alcool e poi con acqua fredda. Il residuo, ben rimescolato in un mortaio, si esamina al microscopio, con un ingrandimento di 300–400 diametri, e preferibilmente di confronto con prodotti di origine sicura. Con tale esame si può accertare se, oltre ai componenti normali della cioccolata pura, sono presenti fecole, farine diverse di cereali, di castagne (V. le fig. al Cap. Farine), di semi oleosi, ed elementi del tegumento dei semi di cacao in quantità tale da indicare l'aggiunta di gusci di cacao polverizzati.

3. Determinazione dell'acqua. – In una capsula di porcellana piatta, tarata insieme a circa 20 gr. di sabbia silicea grossolana previamente lavata e calcinata, e ad una bacchettina di vetro, si pesano 5 gr. di cioccolata polverizzata; si mescola accuratamente alla sabbia con la bacchetta, e si secca a 100–105° per 5 o 6 ore.

4. Determinazione delle ceneri. – In una capsula di platino si pesano 5 gr. di sostanza; si carbonizza cautamente su una piccola fiamma, indi si incenerisce in muffola al rosso scuro.

Se le ceneri sono abbondanti, conviene esaminarle per ricercarvi le sostanze minerali aggiunte e i metalli nocivi.

(1) Può accadere, specialmente nelle cioccolate al liquore, che una tale separazione non sia possibile. In tal caso si riduce tutto il campione in una massa omogenea, e se ne fa l'analisi, determinandovi anche l'alcool mediante distillazione previa diluizione. L'acqua si ha poi per differenza fra la perdita all'essiccamento e l'alcool (in peso) trovato.

5. Determinazione della sostanza grassa. – Si pongono 10 gr. di cioccolata polverizzata in un filtro a ditale, e si estraggono (1) con etere di petrolio leggiero o con tetracloruro di carbonio neutro (avvertendo però che quest'ultimo scioglie pure la caffeina).

Per accertare se il grasso estratto è costituito interamente da burro di cacao, si possono determinare su esso le diverse costanti (V. al Cap. Sostanze grasse): di solito bastano il punto di fusione e il grado rifrattometrico col burrorifrattometro Zeiss a 40°; nei casi dubbi si potranno determinare anche gli indici di saponificazione, di iodio, di Reichert-Meissl, ecc.

6. Determinazione degli zuccheri. – Nella maggior parte dei casi si trova nella cioccolata solo saccarosio; lo zucchero invertito, se presente, è in quantità trascurabile. In qualche raro caso può essere stato aggiunto anche glucosio. Infine nelle cioccolate al latte si trova del lattosio.

a) In presenza *del solo saccarosio*, per determinarne la quantità, si pongono gr. 13.024 di cioccolata polverizzata in un pallone da 100 cm.^{3}, ed altrettanta sostanza in un pallone da 200 cm.^{3}; in entrambi i palloni si inumidisce la sostanza pesata con alcool, vi si aggiungono 75 cm.^{3} d'acqua fredda, e si lascia a sè per circa tre quarti d'ora, agitando frequentemente. Trascorso questo tempo, si porta a volume (eventualmente chiarificando con acetato di piombo ed allumina gelatinosa), si filtrano ambedue le soluzioni per filtri asciutti e si polarizzano.

Per il calcolo, occorre anzitutto conoscere il volume v della sostanza insolubile contenuta nel mezzo peso normale. Questo è dato dalla formula:

$$v = 100 \frac{a - 2b}{a - b}$$

in cui a e b sono rispettivamente le polarizzazioni delle soluzioni fatte nei palloncini da 100 e da 200 cm.^{3}. Stabilito così il volume della parte insolubile, la vera polarizzazione del mezzo peso normale sciolto in 100 cm.^{3} sarà data dalla formula:

$$P = a \frac{100 - v}{100} .$$

Infine si avrà la percentuale di saccarosio moltiplicando la polarizzazione P per 2.

b) In presenza *di glucosio ed eventualmente di zucchero invertito*, dopo aver determinato il volume delle materie insolubili come in *a*),

(1) È particolarmente adatto a tale operazione l'estrattore Marino (Vedi *Ann. Labor. chim. Centrale Gabelle*, Vol. VI (1912), pag. 654).

si procede all'analisi in modo analogo a quello descritto per gli altri prodotti zuccherati (V. Canditi); però si preparerà la soluzione con le cautele indicate in *a*), aggiungendo oltre il segno un volume d'acqua uguale a quello delle sostanze insolubili contenute nel peso di sostanza adoperato. Si determina il saccarosio col metodo Clerget e gli zuccheri riducenti col liquido di Fehling, esaminando all'occorrenza un campione del glucosio impiegato nella fabbricazione.

c) Nelle cioccolate al latte, si determinano *il saccarosio e il lattosio* coi metodi esposti per il latte condensato (V. oltre al Cap. Latte e derivati) tenendo conto del volume delle materie insolubili determinato anche qui come in *a*).

7. Determinazione della destrina. – Si fa, quando occorre, col metodo già indicato per le farine (V. pag. 22), operando sulla sostanza sgrassata e secca (si può utilizzare il residuo dell'estrazione delle sostanze grasse, seccato a 100°, riferendo però i risultati alla sostanza tal quale).

La differenza fra gli zuccheri riducenti trovati dopo inversione della destrina, e quelli trovati nella determinazione degli zuccheri dopo inversione del saccarosio, moltiplicata per 0.9, dà la quantità di destrina.

8. Determinazione dell'amido. – Si procede col metodo per inversione, già descritto per le farine (V. pag. 23), adoperando gr. 5–10 di sostanza, dai quali prima si elimina il grasso mediante estrazione con etere di petrolio o con altro solvente adatto, e gli zuccheri (ed eventualmente le destrine) mediante trattamento con alcool al 25%. Il glucosio trovato, moltiplicato per 0.9, dà la quantità di amido.

Nel caso di cioccolate fecolate e simili, tenendo presente che soltanto una piccola parte (di solito 1–2%) dell'amido presente è costituita da quello contenuto nel cacao, si può in molti casi con sufficiente approssimazione dedurre dal tenore in amido la quantità di fecola o farine aggiunta. Così se trattasi di fecola, si può ritenere che questa contenga in media circa 80% di amido, e il resto è in gran parte costituito da umidità.

Nel caso di cioccolate addizionate di farina di castagne, è da tener conto della composizione di questa, che, da molte analisi, risulta la seguente: umidità 7–11% (nelle farine torrefatte 5–6%); saccarosio 23–31% (in media circa 28); zuccheri riducenti 1–2%; amido 36–41% (in media circa 39). Quando non si abbia a disposizione un campione della farina di castagne adoperata nella preparazione della cioccolata in esame, si può ammettere un contenuto medio di amido di 39% nella farina di castagne, e quindi dall'amido trovato nella cioccolata, risalire alla quantità di farina di castagne aggiunta; da questa si calcola il saccarosio in essa contenuto, e sottraendolo dal saccarosio trovato si avrà il saccarosio realmente aggiunto nella preparazione.

9. Determinazione degli alcaloidi. – Si fa raramente nella cioccolata; quando sia richiesta, si eseguisce così (1): gr. 12 di cioccolata

(1) Savini G.: *Annali di Chim. appl.*, VI, 1916, pag. 247.

polverizzata si introducono in un pallone della capacità di 500 cm.^{3}; vi si aggiungono 70 cm.^{3} di etere di petrolio leggero, si fa bollire a bagno-maria per 10 minuti, ed il solvente si decanta su di un piccolo filtro; si ripete l'operazione per altre due volte.

Il pallone con la sostanza sgrassata e il filtro si introducono per pochi minuti in stufa onde scacciare il solvente; poscia si getta il filtro nel pallone e vi si aggiungono 5 cm.^{3} di acido solforico al 10% e 250 cm.^{3} di acqua. Si fa bollire a ricadere per un'ora; il contenuto si travasa caldo in un palloncino tarato da 300 cm.^{3}, lavando con acqua calda, ed evitando di introdurvi la carta del filtro. Si lascia raffreddare sino a circa 30°, si porta a volume e si filtra; 250 cm.^{3} del filtrato (corrispondenti a 10 gr. di sostanza) si evaporano in capsula di porcellana, previa aggiunta di 10 gr. di sabbia fina e di poca magnesia fino ad alcalinità.

La evaporazione si prosegue sino a consistenza siropposa, in modo analogo alla determinazione della glicerina nei vini; in ultimo si aggiunge altra magnesia (8–10 gr.) fino ad ottenere una massa polverulentaasciutta, che si stacchi bene con una spatolina e si possa polverizzare con un pestello.

La polvere secca così ottenuta si porta in un palloncino e vi si aggiungono 100 cm.^{3} di cloroformio. La spatola, il pestello e la capsula si lavano con 5 cm.^{3} di acqua calda (in due volte) che si aggiungono al cloroformio; vi si aggiungono 0.25 cm.^{3} di ammoniaca concentrata e si fa bollire a ricadere per un quarto d'ora. Il cloroformio si filtra poi bollente su filtro a pieghe, evitando di far cadere la sostanza sul filtro. Si versano nel pallone altri 100 cm.^{3} di solo cloroformio, e si ripete l'operazione per altre tre volte, adoperando così in tutto 500 cm.^{3} di cloroformio. Questo si riunisce in palloncino e si distilla a secco a bagno-maria, scacciando le ultime tracce di cloroformio col tenere il pallone in stufa; poscia si lava il residuo con poco etere di petrolio (10 cm.^{3} in due volte), che si decanta su piccolo filtro.

Dopo ciò il residuo si scioglie con poca acqua bollente, si filtra sul filtrino precedentemente adoperato, raccogliendo la soluzione in capsula di vetro tarata; si lava il pallone tre volte con poca acqua bollente, si evapora a secco a bagno-maria, si tiene un'ora in stufa a 100° e si pesa. Il peso ottenuto moltiplicato per 10 dà il percento di alcaloidi (teobromina e poca caffeina) contenuti nella cioccolata.

10. Ricerca della gelatina. – Si trattano 5 gr. di cioccolata ridotta in polvere con 50 cm.^{3} d'acqua bollente, si aggiungono 5 cm.^{3} di una soluzione di acetato di piombo al 10%, si filtra, e si saggia il filtrato con poche gocce di soluzione acquosa satura di acido picrico: in presenza di gelatina si ha un precipitato giallo.

11. Determinazione del cacao e del grasso aggiunto. – La quantità di cacao (senza grasso) adoperata nella preparazione della cioccolata si calcola preferibilmente, quando ciò è possibile, per differenza; e da essa, ammettendo un contenuto medio di 50% di grasso nel cacao naturale, e constatato che il grasso presente è costituito veramente da burro di cacao, si calcola il cacao naturale ed il grasso aggiunto. Nei singoli casi si procede come segue.

a) Nel caso della *cioccolata pura*, sottraendo da 100 la somma dell'acqua, dello zucchero e del grasso, si avrà la percentuale di cacao senza grasso, che moltiplicata per 2 darà il cacao naturale presente; la percentuale di grasso trovata, diminuita di quello proprio del cacao, darà il grasso aggiunto.

b) Nel caso delle *cioccolate fecolate*, il cacao senza grasso si avrà sottraendo da 100 la somma dell'acqua, dello zucchero, del grasso e dell'amido; e si calcoleranno poi come nel caso precedente il cacao naturale ed il grasso aggiunto.

c) Nel caso delle *cioccolate con farina di castagne*, tenendo presente la composizione media già ricordata di tale farina (o meglio avendo esaminato parallelamente un campione della farina di castagne adoperata), si calcoleranno le percentuali d'acqua (tolta quella spettante alla farina di castagne), saccarosio aggiunto, grasso e farina di castagne; la somma delle quali, sottratta da 100, darà con una certa approssimazione la percentuale di cacao senza grasso. Ottenuta questa, si procederà come nei casi precedenti.

d) Nel caso delle *cioccolate al latte*, se non sono aggiunte altre sostanze estranee si può ritenere la percentuale di caseina approssimativamente uguale a quella di lattosio trovata e quindi calcolare il cacao e il grasso aggiunto per differenza. Il cacao senza grasso si avrà sottraendo da 100 la somma dell'acqua, dello zucchero, del grasso, del lattosio moltiplicato per 2; indi si procederà per il calcolo del cacao naturale e del grasso aggiunto come negli altri casi.

e) Nei casi più complessi, come quelli di *cioccolate con farine di semi oleosi*, o sofisticate con aggiunta di sostanza estranee diverse, non è sempre possibile di dedurre il cacao per differenza, ciò può farsi talora conoscendo la composizione della farina di semi oleosi adoperata e calcolando, dalle costanti della sostanza grassa, la quantità del grasso estraneo. Quando ciò non è possibile, si potrà calcolare la quantità del cacao, però con approssimazione molto grossolana, dalla percentuale di alcaloidi trovata, ammettendo che il cacao naturale decorticato ne contenga in media 1.5%. Il risultato è però molto incerto, perchè il contenuto del cacao in alcaloidi varia entro limiti relativamente assai larghi.

***

La cioccolata pura contiene di solito da metà a due terzi di zucchero e da metà ad un terzo di cacao; spesso vi si aggiunge un leggero eccesso di burro di cacao (o di altro grasso) perchè l'impasto avvenga meglio. Nelle cioccolate fecolate o preparate con aggiunta di farine diverse, la fecola o le farine possono essere presenti in quantità assai varia e spesso molto notevole (fino a 40% e più). Una buona cioccolata non deve contenere più di 3% di umidità e più di 2.5% di ceneri; non deve essere addizionata di glucosio, di gusci di cacao polverizzati, di grassi diversi dal burro di cacao, di destrina, di gelatina, di sostanze minerali.

CONFETTI

L'analisi dei confetti si riduce di solito alla determinazione dello zucchero, che ne è il componente principale. In qualche caso, può essere richiesta la ricerca e determinazione dell'amido e delle sostanze minerali estranee, e la ricerca delle sostanze coloranti e dolcificanti artificiali, per le quali si procede coi noti metodi già indicati per altri prodotti zuccherati.

Determinazione dello zucchero. – Ordinariamente i confetti non contengono quantità notevoli di sostanze insolubili, e perciò per determinarvi il saccarosio basta pesare gr. 26.048 del campione polverizzato, scioglierli in 100 cm.^{3} con aggiunta eventuale di acetato di piombo, filtrare e polarizzare. Se un saggio qualitativo col liquido di Fehling dimostrasse la presenza di zuccheri riducenti, questi si potranno determinare coi metodi già descritti.

Se si hanno da esaminare dei confetti ricchi di sostanze insolubili, come, ad esempio, quelli contenenti molto amido, semi o mandorle, per conoscere il volume delle sostanze insolubili e quindi calcolare la vera polarizzazione si può procedere in modo analogo a quello descritto per la cioccolata, cioè fare due soluzioni del peso normale in 100 ed in 200 cm.^{3}, ed effettuare il calcolo come è stato già indicato.

Si avverta pure che nel caso di confetti contenenti inclusioni di sostanze estranee (semi interi, liquori, ecc.), è talvolta opportuno separare queste meccanicamente ed esaminare a parte lo strato esterno.

***

Il valore dei confetti dipende essenzialmente dal contenuto in zucchero; importa inoltre accertare che essi non contengano sostanze nocive.

BOLI DI GOMMA

Per la determinazione degli zuccheri nei boli di gomma e in altri prodotti zuccherati gommosi, si prepara la soluzione come segue (1): gr. 20 di sostanza si sciolgono in circa 100 cm.^{3} di acqua calda in un palloncino di 200 cm.^{3}; dopo raffreddamento si aggiunge a poco a poco, agitando, una miscela di cm.^{3} 10 di acetato basico di piombo e cm.^{3} 70 di alcool di 95°; si lascia per circa un'ora in riposo a temperatura ordinaria, si porta a volume con acqua (tenendo eventualmente conto del volume delle sostanze insolubili), e si filtra. 100 cm.^{3} del filtrato si neutralizzano con poche gocce di acido acetico e si evaporano su bagnomaria bollente fino a scacciare la maggior parte dell'alcool; il residuo si porta di nuovo in un palloncino di 100 cm.^{3}, vi si aggiunge una piccola quantità di allume usto per eliminare l'eccesso di piombo, si porta a volume e si filtra.

Nel liquido filtrato si procede alla determinazione degli zuccheri coi metodi ordinari (V. indietro, Canditi); naturalmente se è presente solo saccarosio basta la polarizzazione.

BISCOTTI E FARINE LATTEE

I *Biscotti* sono costituiti essenzialmente da farina e zucchero, talora con aggiunta di grassi (burro, ecc.) o anche di uova. Le *Farine lattee* contengono, oltre alla farina e allo zucchero, anche i componenti del latte; spesso però si spacciano come farine lattee dei prodotti che non contengono affatto gli elementi del latte.

Il campione per l'analisi, nel caso dei biscotti, deve essere preparato prendendo, dei diversi tipi e qualità di biscotti che formano il campione totale, quantità proporzionali a quelle che vi si trovano; polverizzandole e mescolandole accuratamente.

L'analisi completa dei prodotti sopra citati comprende le ricerche e determinazioni seguenti.

1. Esame microscopico. – Si fa specialmente per riconoscere la natura della farina adoperata (V. Farine).

2. Determinazione dell'acqua. – Si seccano 10 gr. di sostanza polverizzata, pesati in una capsula di platino, in stufa a 105° fino a peso costante.

---

(1) Savini G.: *Annali di Chim. appl.*, VI, 1916, pag. 250.

3. Determinazione delle ceneri. – La sostanza essiccata, ottenuta nella determinazione precedente, si carbonizza cautamente su una piccola fiamma, indi si incenerisce in muffola al rosso scuro.

4. Determinazione della sostanza grassa. – Si fa mediante estrazione con un solvente adatto, per es. etere od anche tetracloruro di carbonio (V. Cioccolata). Del grasso estratto si determinano poi le costanti necessarie a stabilirne la natura.

5. Determinazione degli zuccheri. – Nei biscotti si trova il più delle volte soltanto saccarosio, e gli zuccheri riducenti sono in quantità trascurabile; in qualche caso possono però trovarsi anche lo zucchero invertito e il glucosio. Nelle vere farine lattee oltre al saccarosio è presente pure il lattosio (1). Nei singoli casi si procede come segue:

a) In presenza *di solo saccarosio*, per determinarlo si pesano 40 gr. del campione polverizzato, e si impastano con un poco d'acqua; quindi si porta il tutto in un palloncino da 200 cm.^{3}, aggiungendo acqua fino a pochi cm.^{3} sotto il segno; si lascia a sè per alcune ore, agitando spesso, si chiarifica con acetato di piombo e con un poco di allumina gelatinosa, si elimina il piombo con solfato sodico, si porta a volume, si agita, si filtra e si polarizza.

Poichè in questo caso il volume delle sostanze insolubili è considerevole, per tenerne il debito conto si può procedere in modo analogo a quello indicato per la cioccolata, facendo parallelamente un'altra soluzione dello stesso peso di sostanza portata a volume doppio (o ciò che è lo stesso, gr. 20 in 200 cm.^{3}), e polarizzando ambedue le soluzioni. Dai risultati si calcola quindi il volume delle sostanze insolubili, come già si è detto per la cioccolata.

Se si hanno da analizzare vari campioni dello stesso tipo, si può anche evitare di fare la doppia soluzione, determinando una volta tanto il volume delle sostanze insolubili contenute nei vari tipi di biscotti, e quindi il volume di acqua che si deve aggiungere, nei diversi casi, oltre il segno, per compensare il volume delle sostanze insolubili. Da esperienze eseguite, il volume d'acqua da aggiungere per ogni 10 gr. di biscotti sarebbe in media, a seconda del contenuto approssimativo in saccarosio, il seguente:

Zucchero	circa	20%	– acqua	da aggiungere	cm.^{3}	5.00
»	»	30%	– »	»	»	4.50
»	»	40%	– »	»	»	3.75
»	»	50%	– »	»	»	2.25
»	»	75%	– »	»	»	1.75

(1) In alcuni di tali prodotti può trovarsi anche il maltosio.

b) In presenza di *zucchero invertito o glucosio,* si determina anzitutto come in *a*) il volume delle materie insolubili; indi si prepara la soluzione nel modo indicato per il caso precedente, aggiungendo oltre il segno un volume d'acqua uguale a quello delle materie insolubili. In questa soluzione si determinano gli zuccheri in modo analogo a quello già descritto per altri prodotti zuccherati (V. Canditi), cioè si determina il saccarosio per inversione secondo Clerget, e gli zuccheri riducenti col liquido di Fehling. Se è presente glucosio (ciò che si riconosce dalla polarizzazione), si può determinarne la quantità, come nei canditi, esaminando un campione del glucosio adoperato nella fabbricazione.

c) In presenza di *lattosio,* preparata la soluzione come sopra, si procede all'analisi col metodo descritto pei latti condensati (V. oltre al Cap. Latte e derivati).

6. Determinazioni della destrina e dell'amido. – Si fanno in modo analogo a quello indicato per le cioccolate.

7. Determinazione delle sostanze azotate. – Si fa col metodo Kjeldahl, procedendo come nelle farine.

8. Ricerca delle sostanze dolcificanti artificiali e delle sostanze coloranti. – Queste ricerche si fanno, quando occorrono, coi soliti metodi indicati nei Capitoli Vino, Spiriti, ecc.

***

La composizione dei biscotti è variabilissima, sia riguardo al contenuto in zucchero, sia riguardo alla presenza e alla quantità e qualità di materie grasse. Le vere farine lattee contengono una quantità di zucchero variabile dal 20 al 60% (di solito circa 40) e 4–5% di grassi (burro); contengono inoltre lattosio e caseina.

MARZAPANE

È formato essenzialmente di zucchero e di pasta di mandorle. Oltre alla determinazione degli zuccheri, che si fa come nei biscotti, e all'esame microscopico per riconoscere la presenza di altri semi e di farine estranee, occorre in questo prodotto ricercare l'acido cianidrico (dalle mandorle amare) e il nitrobenzolo (aggiunto per frode).

1. Ricerca dell'acido cianidrico. – Si trattano 25 gr. di sostanza con 30 cm.^{3} di acqua e alcune gocce di soluzione d'idrato potassico, si lascia digerire per un ora, si acidifica con acido solforico, si distilla raccogliendo i primi 3 cm.^{3} di distillato, e questo si saggia con la nota reazione del bleu di Prussia, che si eseguisce nel seguente modo:

Al liquido, reso alcalino con potassa, si aggiungono alcune gocce di soluzione di solfato ferroso, e si scalda fino all'ebollizione; poi si aggiunge un poco di cloruro ferrico e si raffredda; infine si acidifica

il liquido con acido cloridrico: se è presente acido cianidrico si ottiene un precipitato azzurro, oppure un liquido colorato in azzurro-verdastro dal quale si separano col riposo dei fiocchi azzurri.

2. Ricerca del nitrobenzolo. – Si fanno digerire circa 25 gr. di sostanza per alcune ore con 30 cm.^{3} di alcool a freddo, si filtra e si diluisce il filtrato con ugual volume di acqua; vi si aggiunge un poco di polvere di zinco e circa 3 gr. di potassa caustica e si scaccia a bagno maria la maggior parte dell'alcool. Si decanta il liquido acquoso rimanente, si estrae con un ugual volume di etere, si evapora lo strato etereo e il residuo si scioglie in 3 cm.^{3} d'acqua; si tratta con alcune gocce di cloroformio e soluzione alcoolica di potassa e si scalda. Nel caso della presenza di anilina si ha l'odore speciale della fenilcarbilamina, da cui si deduce la presenza nel marzapane di nitrobenzolo.

CITRATI DI MAGNESIA

I cosidetti *Citrati di magnesia effervescenti* sono miscele costituite principalmente di zucchero, acido tartarico e bicarbonato di sodio; talvolta contengono anche glucosio.

Per il dosamento degli zuccheri in questi prodotti si procede così: In un palloncino graduato da 200 cm.^{3} si pongono 40 gr. di citrato (od anche 25–30 gr., se il campione è scarso), e vi si aggiungono cautamente, a poco a poco, e agitando, circa 100–120 cm.^{3} d'acqua distillata, in modo da evitare una effervescenza troppo viva. Quando la sostanza è completamente disciolta, si aggiungono poche gocce di soluzione alcoolica di fenolftaleina, e quindi alcuni cm.^{3} di soluzione concentrata di idrato sodico (non si può adoperare l'idrato potassico), fino a colorazione rossa; poscia si neutralizza con acido acetico diluito, aggiungendone goccia a goccia fino a scoloramento della soluzione. Si aggiungono poi 20 cm.^{3} di una soluzione al 50% di cloruro calcico cristallizzato (o 15 cm.^{3} della medesima se si erano adoperati 25–30 gr. di citrato), e si scalda per mezz'ora a bagno-maria bollente per far depositare bene il precipitato di tartrato calcico. Dopo ciò si prova se un'ulteriore aggiunta di cloruro calcico produce ancora precipitato, nel qual caso se ne aggiunge una quantità sufficiente alla precipitazione completa; e si lascia il palloncino per circa 12 ore in luogo freddo. Si porta poi a volume esattamente con acqua, e quindi vi si aggiungono altri 6 cm.^{3} di acqua (ovvero 4 cm.^{3} se si sono presi 25–30 gr. di citrato), per compensare il volume occupato dal precipitato; si agita bene e si filtra per filtro asciutto e coperto.

Del filtrato si prendono due porzioni di 50 cm.^{3} ciascuna, e si pongono in due palloncini da 100 cm.^{3}; una si porta senz'altro a volume

con acqua distillata; l'altra si inverte col solito metodo, quindi si neutralizza e si porta a volume; e si determina la polarizzazione di ambedue le soluzioni così ottenute. Trovata così la polarizzazione prima e dopo inversione, si calcola il saccarosio per mezzo della formula di Clerget. Per controllo si eseguiscono le determinazioni volumetriche col liquido di Fehling, calcolandone come al solito il saccarosio e gli zuccheri riducenti preesistenti.

MIELE

Il *Miele naturale*, quale è prodotto dalle api, è costituito da una soluzione acquosa molto concentrata di zuccheri (zucchero invertito, generalmente con prevalenza di levulosio, saccarosio) e da piccole quantità di sostanze gommose e destriniche, sostanze albuminoidi, fermenti, cera, acidi organici, eteri, sostanze minerali. Esso viene molto spesso sofisticato principalmente con l'aggiunta di zucchero invertito, di glucosio, di destrine. Oltre al miele naturale trovasi poi in commercio il *Miele artificiale*, che è costituito generalmente da zucchero invertito tecnico con aggiunta di sostanze aromatiche o di miele naturale.

L'analisi chimica del miele ha appunto lo scopo di scoprire se esso è genuino od artificiale, o se è stato eventualmente sofisticato. A tal fine si fanno le ricerche e determinazioni seguenti.

Presa del campione. – Per l'analisi occorrono almeno 250 grammi di miele, che devono conservarsi in barattolo di vetro munito di tappo smerigliato. Il campione, prima dell'analisi, deve essere ben rimescolato, specialmente se si nota una divisione, netta od incipiente, del prodotto in due strati, uno superiore liquido, costituito prevalentemente di levulosio, e uno inferiore solido, minutamente cristallino, formato da destrosio. Anche se si deve prendere un campione da grossi recipienti, è bene rimescolare con cura il loro contenuto, e prendere delle porzioni di miele in punti differenti, poi riunirle e mescolarle accuratamente.

1. Caratteri esterni ed organolettici. – Di grande importanza pratica è l'esame dei caratteri esterni del miele (aspetto, odore, consistenza, sapore). Si osserverà il colore, se bianco (miele centrifugato), o bruno (miele di conifere), con colorazioni intermedie giallo-chiare, gialle, giallo-scure, giallo-verdastre, rossastre; il sapore, se più o meno accentuatamente dolce con una impercettibile sensazione acre (dovuta alle piccole quantità di acidi malico e formico). Si osserverà l'aroma, se gradito, e se è quello caratteristico dei mieli normali; da questi caratteri si potranno avere utili indizi sulla identificazione della sua origine (si distingue spesso l'aroma dei fiori di alberi da frutta, di acacie, di rose, di conifere, quest'ultimo specialmente).

2. Esame microscopico. – Grammi 50 di miele di sciolgono in circa 150 cm.^{3} di acqua calda; la soluzione ottenuta si filtra per filtro asciutto senza pieghe e si raccoglie in un palloncino di 250 cm.^{3}; si lava il filtro con piccole quantità di acqua calda, e, dopo raffreddamento, si porta a segno la soluzione nel palloncino e si agita. La soluzione sarà utilizzata per le ricerche indicate ai numeri 4, 6, 9. Ciò che è rimasto sul filtro, che è generalmente in quantità esigua, si esamina al microscopio, con debole e forte ingrandimento, per rintracciare la presenza di polline, di granuli di amido, di residui di diversi organi delle api, di elementi vegetali, ecc.

3. Determinazione dell' acqua e del l'estratto. – Grammi 2 circa di miele sono pesati in una capsula di porcellana piatta insieme a una bacchetta di vetro e a gr. 10–20 di sabbia lavata e calcinata. Si aggiungono 5 cm.^{3} di acqua distillata rimescolando bene la massa colla bacchetta, e poi si pone la capsula su b. m. bollente, continuando a mescolare; quando ciò non si possa più fare che con difficoltà, si pone la capsula in stufa ad acqua, nella quale si tiene fino a costanza di peso. La pesata dev'essere fatta rapidamente; la perdita di peso dà la quantità di acqua contenuta nel miele adoperato, che moltiplicata per 50 dà la quantità per cento.

La quantità di acqua trovata per cento dedotta da 100 dà l'*Estratto secco,* dal quale togliendo gli zuccheri totali determinati come è detto al n. 6, si ha l'*Estratto secco non zuccherino.*

4. Determinazione dell'acidità. – 50 cm.^{3} della soluzione preparata al n. 2 si trattano con potassa caustica decinormale, finchè una goccia di soluzione non arrossa più una cartina di tornasole azzurra. L'acidità si esprime ordinariamente in centimetri cubici di potassa caustica normale per 100 grammi di miele; talvolta si esprime in acido formico; 1 cm.^{3} di alcali decinormale = gr. 0.0046 di acido formico.

5. Determinazione delle ceneri e della loro alcalinità. – Grammi 10 circa di miele si carbonizzano cautamente in capsula di platino a piccola fiamma, poi si incenerisce in muffola, e si pesano le ceneri ottenute.

Per la determinazione dell'alcalinità delle ceneri, si versano queste insieme ad un noto eccesso di acido cloridrico decinormale e ad acqua in un matraccio conico, e si tiene per un quarto d'ora su bagno-maria bollente; dopo raffreddamento si titola l'eccesso di acido con potassa caustica decinormale. L'alcalinità trovata si esprime in centimetri cubici di alcali normale, e si rapporta a 100 gr. di miele.

6. Determinazione degli zuccheri. – Gli zuccheri contenuti nel miele sono costituiti da quantità variabili di saccarosio e zuccheri riducenti. Essi si determinano nel seguente modo.

a) Saccarosio. – 50 cm.^{3} della soluzione preparata al n. 2, versati in un palloncino da 100 cm.^{3} si chiarificano nel solito modo con acetato di piombo e solfato sodico, oppure con allumina gelatinosa, poi si porta a segno con acqua e si filtra; il liquido filtrato si polarizza in tubo di 20 cm. Altri 50 cm.^{3} della stessa soluzione si trattano con 5 cm.^{3} di acido cloridrico di p. sp. 1.10 e si procede all'inversione nel solito modo. Chiarificato e portato al volume di 100 cm.^{3} si polarizza la soluzione filtrata prendendone la temperatura.

Mediante la nota formula di Clerget (V. Metodi generali, pag. 95), dai dati ottenuti e tenendo conto delle diluizioni dei liquidi, si calcola la quantità di saccarosio presente nel miele.

b) Zuccheri riducenti. – Nella soluzione preparata precedentemente per la polarizzazione avanti inversione si determinano gli zuccheri riducenti col liquido di Fehling (V. Metodi generali, pag. 90), calcolandoli come zucchero invertito.

7. Ricerca delle destrine. – Le polarizzazioni delle soluzioni di miele, avanti e dopo inversione, offrono già un criterio per stabilire la presenza nel miele di destrine ed indirettamente di glucosio commerciale: se il miele ha una forte rotazione levogira si può escludere la presenza di destrine, ma se la rotazione è debolmente levogira, ovvero se è destrogira, è bene fare la ricerca delle destrine, perchè vi sono mieli naturali che si comportano in simil modo pur non contenendone.

Si sciolgono 5 gr. di miele in 10 cm.^{3} di acqua, si aggiungono cm.^{3} 0.5 di una soluzione di acido tannico al 5% e dopo che il liquido si è chiarificato si filtra. In una parte del filtrato si versano due gocce di acido cloridrico concentrato per ogni cm.^{3} di soluzione e poi 10 volte il suo volume di alcool assoluto. Se il liquido s'intorbida e diviene lattescente (può sollevarsi un leggero intorbidamento) si ha indizio della presenza di destrine e quindi di glucosio commerciale.

Per confermare il saggio, nei casi dubbi, lo si può ripetere prendendo quantità maggiore di miele, 40 gr. in palloncino da 250 cm.^{3}, e sciogliendoli in 50 cm.^{3} di acqua, aggiungendo quindi alcool assoluto sino al segno, lasciando in riposo per due o tre giorni, raccogliendo il precipitato e facendo su questo le reazioni della destrina ed il potere rotatorio per identificarla.

8. Reazioni cromatiche. – Le reazioni cromatiche hanno lo scopo di svelare la presenza nel miele di zucchero invertito tecnico, e si basano sulle colorazioni che alcune sostanze danno con metilfurfurolo e ossimetilfurfurolo, che si trovano nello zucchero invertito tecnico poichè si formano, come prodotti di decomposizione del levulosio, nell'inversione del saccarosio mediante gli acidi. È da notare però che nello zucchero invertito ottenuto con invertina o con altri speciali sistemi,

non si trovano questi prodotti di decomposizione e quindi mancano le reazioni cromatiche.

Le più attendibili reazioni cromatiche sono le seguenti:

a) Reazione di Fiehe (1). – Grammi 5 circa di miele sono ben rimescolati in un mortaio insieme ad etere solforico perfettamente anidro e puro. Si versa l'estratto etereo in una capsula di porcellana e si fa evaporare l'etere a temperatura ambiente; il residuo si inumidisce con una soluzione preparata di fresco di 1 grammo di resorcina in gr. 100 di acido cloridrico di densità 1.19. Se si ottiene subito una forte colorazione rosso ciliegia, persistente per un'ora almeno, è presente zucchero invertito tecnico; invece colorazioni deboli che vanno dal rosa all'aranciato, e che non sono persistenti, sono proprie del miele più o meno riscaldato.

b) Reazione di Jägerschmidt (2). – Grammi 10 di miele sono ben rimescolati in un mortaio o in una capsula di porcellana insieme a una certa quantità di acetone purissimo; 2 o 3 cm.^{3} dell'estratto si versano in un tubo da saggio e ad essi si aggiunge un ugual volume di acido cloridrico concentrato, raffreddando il miscuglio sotto un getto d'acqua. Se nel miele è presente zucchero invertito tecnico si nota nel liquido una bella colorazione rosso viola intensa; se il miele è naturale la colorazione è giallo-ambra, e dopo un po' di tempo passa al rossastro.

c) Reazione di Armani-Barboni (3). – In una capsulina di porcellana si pesano 2–4 gr. di miele e si sciolgono in 10 cm.^{3} di acqua distillata. La soluzione si versa in un tubo da saggio e vi si aggiunge subito un cm.^{3} di soluzione di acetato di benzidina (benzidina gr. 1, acido acetico conc. cm.^{3} 10, acqua cm.^{3} 30). Se il miele è artificiale o è costituito da un miscuglio di zucchero invertito e miele naturale si nota nel liquido una bella colorazione giallo-oro, più o meno intensa a seconda della quantità di zucchero invertito tecnico presente nel prodotto.

9. Reazione di Lund (4). – Si basa sulla determinazione delle sostanze albuminoidi precipitabili con acido tannico. 10 cm.^{3} della soluzione preparata al n. 2 si versano in tubo da saggio di 50 cm.^{3} graduato in centimetri cubi; vi si aggiungono 5 cm.^{3} di una soluzione d'acido tannico al 0.5% e con acqua si porta il volume fino a 40 cm.^{3}. Si agita cautamente, poi si chiude il tubo con un tappo di sughero e dopo 24 ore si legge il volume del precipitato raccolto in fondo al tubo. Nei mieli puri il precipitato oscilla fra 1 e 4 cm.^{3}, in quelli artificiali è in tracce o nullo.

---

(1) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, XVI, 1908, pag. 76.
(2) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, XVII, 1909, pag. 113.
(3) *Ann. Labor. chim. Centrale Gabelle*, Vol. VI, pag. 85.
(4) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, XVII, 1909, pag. 128.

10. Ricerca dei fermenti diastasici (1). – Grammi 100 di miele si sciolgono in 200 cm.^{3} di acqua distillata previamente bollita e raffreddata fino a 45°.

In tubo d'assaggio, lavato con acqua bollita, si versano 10 cm.^{3} della soluzione di miele (non filtrata) e poi esattamente 1 cm.^{3} di una soluzione all'1% di amido solubile preparata di fresco e limpida (2); si agita bene, e si immerge quindi il tubo in bagno d'acqua riscaldato a 45° per un'ora precisa. Poscia vi si aggiungono alcune gocce di una soluzione di iodio in ioduro di potassio (gr. 1 di iodio e gr. 2 di ioduro in 200 cm.^{3} di acqua) e si osserva la colorazione che sul momento assume il liquido.

Se il colore del liquido è un poco più scuro della soluzione di miele originaria, cioè dal giallo al giallo-verdastro o brunastro, allora tutto l'amido si è saccarificato per la presenza nel miele di fermenti diastasici; se invece il liquido si colora in azzurro più o meno carico la saccarificazione non è avvenuta per l'assenza o distruzione dei fermenti diastasici. Se infine il colore del liquido va dal rosso al rosso bruno, al bruno, ciò può significare un indebolimento del potere diastasico che trasforma l'amido solo in destrine; questo fatto avviene nei mieli centrifugati più o meno riscaldati e nei miscugli di miele naturale con miele artificiale. Se i risultati sono incerti si deve ripetere il saggio.

11. Ricerca delle sostanze coloranti. – La soluzione del miele in acqua 1 : 3, trattata con un acido, rimane inalterata nel colore se non vi sono sostanze coloranti aggiunte, nel caso affermativo diventa rosso o rosa più o meno carico.

Le sostanze coloranti si svelano pure trattando la soluzione con alcune gocce di una soluzione di bisolfato potassico al 10% e facendo poi bollire per 10 minuti il liquido nel quale si tengono immersi alcuni fili di lana sgrassata. Se dopo il lavaggio con acqua la lana è colorata in giallo è dimostrata la presenza di un colore del catrame, che può essere identificato per il suo comportamento coi reattivi, come è indicato al Cap. Vino.

* * *

Il *Miele genuino* ha i seguenti caratteri fisici e chimici, e le sue sofisticazioni si deducono dalle seguenti considerazioni.

Caratteri organolettici. – Aspetto di una sostanza semiliquida, vischiosa, della consistenza di un denso sciroppo; colore dal bianco al giallo bruno; sapore dolce e aroma speciale.

Esame microscopico. – Può contenere particelle di polline, granuli di amido, organi delle api.

(1) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, XIX, 1910, pag. 65.
(2) Si può anche usare la salda d'amido preparata come è indicato a pag. 135.

Acqua. – Oscilla entro limiti assai vasti, cioè fra 8.90–21.50%; ordinariamente però essa non supera il 20%, e solo in rari casi è stata rilevata una quantità di acqua maggiore del 20%. Se l'acqua è più del 22% deve ritenersi che il miele ha subito a scopo di frode un'aggiunta di acqua, oppure che trattasi di uno dei cosidetti mieli immaturi.

Estratto secco non zuccherino (non zucchero). – È generalmente superiore a 1.50%; solo in rarissimi casi si è riscontrato inferiore a questo limite. Se il non zucchero è in quantità inferiore a 1.50% è da ritenersi probabilissima la presenza nel miele di zucchero invertito tecnico, di glucosio o di saccarosio, aggiunti per frode.

Acidità. – Non supera generalmente 5 cm.^{3} di alcali normale per ogni 100 grammi; un'acidità maggiore di 5 indica che il miele è in fermentazione più o meno inoltrata.

Ceneri. – Oscillano fra 0.10–0.35%; vi sono però dei mieli, specialmente italiani, con una quantità di ceneri inferiore a 0.10%, e alcune varietà di miele (miele di conifere) che ne contengono fino a 0.80%. Pur tenendo conto di queste eccezioni, una percentuale di ceneri inferiore a 0.1 o superiore a 0.35 fa sospettare di falsificazioni con zucchero invertito, con glucosio, con melazzo, ecc.

Zuccheri. – Il miele ordinario contiene fino all'8% di saccarosio; alcune varietà (miele di conifere) possono contenerne fino all'11%. Quantità maggiori dell'8% nell'uno, dell'11% nell'altro caso, denotano generalmente un'aggiunta di zucchero; è però da tener presente che le api alimentate con zucchero o preparazioni zuccherine possono dare un miele con percentuale di saccarosio superiore a quelle indicate.

Le soluzioni di miele sono generalmente levogire, ad eccezione di quelle delle varietà su indicate che sono destrogire; gli zuccheri riducenti, calcolati come zucchero invertito, oscillano fra il 70 e l'80%; se il miele contiene notevole quantità di saccarosio, gli zuccheri riducenti ascendono al 60–70%.

Destrine. Una forte rotazione destrogira dopo inversione, e la reazione positiva delle destrine, ne dimostrano la presenza, cioè che il miele è stato sofisticato con glucosio commerciale liquido, sempre che non si tratti di alcuni tipi speciali (miele di conifere).

Reazioni cromatiche. – Un buon elemento di giudizio per decidere intorno alla genuinità del miele e precisamente all'aggiunta di zucchero invertito tecnico è dato dalle reazioni cromatiche, quando esse risultano *nettamente* positive. Il miele naturale non dà le reazioni cromatiche; se le reazioni cromatiche sono positive dovrà concludersi che il miele in esame è costituito o da solo zucchero invertito tecnico o da miele naturale cui questo zucchero fu aggiunto.

Fermenti diastasici. – Nel caso che le reazioni cromatiche siano positive si dovrà allora tener conto del risultato della ricerca dei fermenti diastasici, che dev'essere fatta con molta cura. Se la ricerca dei fermenti fu negativa, se cioè il liquido nei tubi di reazione si colorò in azzurro con iodio, allora il prodotto, che ha dato le reazioni cromatiche, sarà costituito da zucchero invertito tecnico. Occorre però a questo proposito tener presente che il miele naturale fortemente riscaldato dà negativa la ricerca dei fermenti e può dare anche le reazioni cromatiche, per quanto *non intensamente*. D'altra parte però il miele riscaldato è colorato in bruno più o meno carico e odora di caramello.

Se la ricercadei fermenti fu positiva, se cioè il liquido nei tubi di reazione si colorò in giallo-bruno, in rosso o rosso-bruno,e si ebbero le reazioni cromatiche, allora il prodotto sarà, con tutta probabilità, costituito da un miscuglio di miele naturale con zucchero invertito tecnico.

Reazione di Lund. – È positiva col miele naturale; si ha precipitato nullo o quasi coi mieli artificiali.

In *conclusione* la genuinità di un miele sarà provata dal complesso di tutte le prove sopraccennate, non mai da una sola per quanto possa essere attendibile.

Capitolo III.

BIRRA

Col nome di *Birra* s'intende, in senso stretto, una bevanda debolmente alcoolica, e tuttora in stato di leggera fermentazione secondaria, proveniente dalla fermentazione, mediante lievito, di un *mosto* ottenuto per infusione del malto d'orzo e aromatizzato con luppolo. Però è da avvertire che in certe birre speciali l'orzo è sostituito, almeno in parte, da altri cereali (frumento, riso, mais, ecc.); e che in taluni casi si aggiungono al mosto anche degli zuccheri (specialmente glucosio). Si noti inoltre che lo stato di lenta fermentazione secondaria non si riscontra in quelle birre che, allo scopo di potersi meglio conservare, sono state sottoposte alla pastorizzazione.

La birra contiene come componenti essenziali, oltre all'acqua, all'alcool e all'acido carbonico, una quantità notevole di sostanze disciolte, comprese sotto il nome collettivo di sostanze estrattive, quali principalmente zuccheri (maltosio), destrine, albuminoidi, sostanze provenienti dal luppolo, glicerina, acido succinico, sali organici e inorganici vari.

Per dare un giudizio sopra una birra, oltre all'osservazione dei caratteri organolettici (odore, sapore, colore, limpidità, formazione di schiuma), è necessario determinare la quantità dei componenti essenziali di essa, ed eventualmente dosare le sostanze provenienti da alterazione della birra stessa, o che possono esservi state aggiunte per sofisticarla.

L'analisi completa di una birra comprende le ricerche e determinazioni che saranno descritte nei paragrafi seguenti. Per il prelevamento e la conservazione dei campioni, valgono le norme qui appresso indicate.

Presa del campione. – La quantità di birra necessaria all'analisi è di circa un litro se si devono eseguire soltanto le ricerche e determinazioni principali, e di almeno due litri se occorre l'analisi completa o

se si richiedono ricerche speciali. Il campione si preleva dai fusti mediante un sifone ben pulito ed asciutto, ovvero praticando nella parete del fusto un forellino sufficiente a far uscire un sottile getto di liquido. Il campione si deve porre in bottiglie ben pulite ed asciutte, e possibilmente sterilizzate, che devono poi chiudersi immediatamente con buoni tappi nuovi; è opportuno tenere per alcuni minuti questi tappi nell'acqua bollente e quindi asciugarli bene prima di usarli. L'analisi deve farsi il più sollecitamente possibile, e in ogni modo i campioni devono conservarsi, prima dell'analisi, in luogo fresco ed oscuro.

Prima di procedere all'analisi della birra, questa deve, per quasi tutte le determinazioni (naturalmente non per quella dell'anidride carbonica) esser privata il più possibile dell'anidride carbonica che contiene. A tal uopo si versa una certa quantità della birra da analizzare (circa 400–500 cm.^{3}) in un grande matraccio della capacità di almeno un litro; si sbatte a lungo fortemente tenendo chiuso il matraccio con la mano, e si lascia quindi in riposo sinchè la schiuma scompare; si ripete l'agitazione più volte, fino a che non si forma più schiuma e agitando non si avverte con la mano alcuna pressione nel matraccio. In qualche caso è utile filtrare in ultimo la birra attraverso un filtro a pieghe asciutto.

1. Determinazione del peso specifico.

Il peso specifico della birra, privata dell'anidride carbonica, si determina a 15° *C.* (rispetto all'acqua alla stessa temperatura), mediante il picnometro o la bilancia di Westphal (V. a Spiriti).

2. Determinazione dell'alcool.

L'alcool si determina mediante distillazione, seguendo uno dei due procedimenti qui sotto indicati, il primo dei quali è comunemente usato perchè più comodo e più rapido.

a) Si *misurano* esattamente in un palloncino graduato, a 15° *C.*, 100 cm.^{3} di birra, dalla quale si è prima scacciata l'anidride carbonica; si versano in un palloncino da distillare, lavando il palloncino graduato con poca acqua; si distillano almeno i $^2/_3$ del liquido, raccogliendo il distillato nel medesimo palloncino da 100 cm.^{3} e portandolo poi *a volume* (alla temperatura di 15°) con acqua.

Si determina il peso specifico del distillato a 15° *C.* mediante il picnometro o la bilancia di Westphal, e se ne deduce, per mezzo della tabella per il calcolo del grado alcoolico (V. Tab. XVII a Vino), l'alcool in grammi per 100 cm.^{3} di birra. Da questo, dividendolo per il peso speci

fico della birra, si calcola l'alcool per cento in peso, cioè l'alcool in grammi per 100 gr. di birra (1).

b) In un palloncino da distillazione tarato si *pesano* esattamente 100 gr. di birra già privata dell'anidride carbonica; se ne distillano almeno $^2/_3$, raccogliendo il distillato in un palloncino di 100 cm.^{3} previamente tarato; si porta il distillato con acqua al volume di circa 100 cm.^{3}, indi esattamente *al peso* di 100 grammi.

Si determina il peso specifico a 15° *C.* del liquido ottenuto, col picnometro o con la bilancia di Westphal; e se ne ricava, mediante la tabella sopra indicata, l'alcool per cento in peso, che esprimerà l'alcool in grammi per 100 gr. di birra.

3. Determinazione dell'estratto.

La determinazione diretta dell'estratto per pesata del residuo dell'evaporazione, oltre ad essere molto lunga, non dà sempre risultati sicuri; onde si suole fare la determinazione per via indiretta, accoppiandola con quella dell'alcool, e seguendo uno dei due procedimenti esposti qui appresso, corrispondenti rispettivamente a quelli descritti sopra per la determinazione dell'alcool, dei quali il primo è quello comunemente usato (2).

a) Il residuo della distillazione di 100 cm.^{3} di birra si porta, dopo averlo raffreddato, in un palloncino da 100 cm.^{3}, lavando con acqua il pallone da distillazione e riportando il *volume* a 100 cm.^{3} Si determina, a 15°, il peso specifico del liquido acquoso così ottenuto, col picnometro o colla bilancia di Westphal, e se ne deduce l'estratto in gr. in 100 cm.^{3} di birra mediante la tabella per il calcolo dell'estratto dei vini (V. Tab. XVIII a Vino). Questo, diviso per il peso specifico della birra, dà l'estratto per cento in peso, cioè l'estratto in grammi per 100 gr. di birra.

Si noti che i tre pesi specifici, della birra (p), del distillato riportato allo stesso volume (p') e del residuo riportato pure a volume (p''), sono legati molto approssimativamente dalla relazione:

$$p + 1 = p' + p''$$

(1) Precisamente, l'alcool percento in peso si ha dividendo i grammi d'alcool in 100 cm.^{3} di birra per il peso specifico di questa a 15° rispetto all'acqua a 4°. Poichè i pesi specifici sono stati invece determinati rispetto all'acqua a 15°, occorrerebbe moltiplicare il peso specifico della birra per 0.999150 (peso di 1 cm.^{3} di acqua a 15°) per averlo riferito all'acqua a 4°. Però in pratica si può trascurare questa correzione senza commettere errore sensibile.

(2) È da avvertire che alla temperatura di ebollizione alcune sostanze estrattive (albuminoidi) possono rendersi insolubili; onde alcuni consigliano di adoperare, per la determinazione dell'estratto, una porzione separata di birra, evaporandola lentamente sul bagno-maria a temperatura di circa 50° fino a ridurla a un terzo del volume, e riportandola con acqua al volume (metodo *a*) o al peso (metodo *b*) primitivo. Però nei casi usuali si può utilizzare, senza sensibile errore, il residuo della distillazione dell'alcool.

Onde, quando occorra procedere rapidamente, si può determinarne due soli (per. es. p' e uno degli altri due), e calcolare da essi il terzo.

b) Il residuo della distillazione di 100 gr. di birra si riporta con acqua esattamente *al peso* di 100 gr., si determina, mediante il picnometro o con la bilancia di Westphal, il peso specifico a 15° *C*. del liquido ottenuto, e se ne ricava il percento in peso di estratto nel liquido stesso, che esprime pure i grammi di estratto in 100 gr. di birra. Poichè nella tabella per l'estratto sopra ricordata, quale è riportata al Cap. Vino, sono indicati soltanto i grammi di estratto in 100 cm.^{3}, corrispondenti al peso specifico trovato (1), il percento in peso si può calcolare dividendo questi per il peso specifico stesso (2).

Si può invece determinare il peso specifico del residuo della distillazione a 17°.5 C., ricavandone direttamente il percento in peso mediante la tabella IV (V. Cap. Zuccheri), a pag. 56 o con l'analoga tabella di Balling, tuttora spesso usata nell'industria benchè più antica e meno esatta.

4. Calcolo del grado saccarometrico.

Il *Grado saccarometrico* di una birra è la quantità di estratto che era contenuta nel mosto da cui la birra proviene. Esso può calcolarsi dai dati delle precedenti determinazioni, sia in peso (grammi di estratto in 100 gr. di mosto) che in volume (grammi di estratto in 100 cm.^{3} di mosto) (3).

1. Grado saccarometrico in peso. – Si calcola esattamente mediante la formula:

$$e = \frac{100\,(E + 2.0665\,A)}{100 + 1.0665\,A}$$

ove E ed A indicano rispettivamente i grammi d'estratto e d'alcool in 100 gr. di birra, ed e è il grado saccarometrico cercato.

Con approssimazione talora sufficiente, il grado saccarometrico in peso è dato dalla formula:

$$e = E + 2\,A.$$

In realtà questa ultima formula dà risultati più alti della prima esatta, e la differenza aumenta col crescere del grado saccarometrico: si può ritenere, all'incirca, che tale differenza sia in media di 0,1 per birre di 10 gradi, di 0,15 per 11 gradi, di 0,2 per 12 gradi, di 0,3 per 13 gradi, di 0,4 per 14 gradi, di 0,45 per 15 gradi, di 0,5 per 16 gradi.

(1) Vi sono tabelle più complete, che contengono anche una colonna con le percentuali in peso e permettono quindi di evitare il calcolo.

(2) Precisamente, per il peso specifico moltiplicato per 0.999154; ma nei casi ordinari si può trascurare questa correzione.

(3) I calcoli relativi al grado saccarometrico, sia in peso che in volume, possono evitarsi usando le apposite tavole pubblicate da N. Vaccaroni (*Ann. Labor. Chim. Centrale Gabelle*, Vol. VII, 1914, pag. 293).

2. Grado saccarometrico in volume. – Si calcola esattamente dal grado saccarometrico in peso (ottenuto con la formula esatta sopra riportata), moltiplicandolo per il peso specifico corrispondente al grado stesso (cioè per il peso specifico di una soluzione zuccherina di concentrazione uguale al grado in peso trovato). Per esprimere il grado in volume occorre stabilire la temperatura a cui è riferito: generalmente si adotta quella di 17°.5 *C.* (1), e il peso specifico a questa temperatura corrispondente al grado in peso trovato si ricava dalla tabella IV (V. al Cap. Zuccheri a pag. 56) (2).

Con approssimazione talora sufficiente, il grado saccarometrico in volume è dato dalla formula:

$$e' = E' + 2\,A'$$

ove E' e A' indicano rispettivamente i grammi di estratto e di alcool in 100 cm.^{3} di birra, ed e' il grado saccarometrico in volume, cioè i grammi di estratto in 100 cm.^{3} di mosto.

In realtà, il grado in volume calcolato con questa formula approssimata è un poco inferiore a quello calcolato esattamente a 17°.5; la differenza in meno, nei casi usuali, è di circa 0.2.

5. Calcolo del grado di fermentazione.

Per *Grado di fermentazione* di una birra s'intende il percento dell'estratto primitivo che ha già subìto la fermentazione. Ammettendo che la differenza fra il grado saccarometrico in peso del mosto e, e il percento in peso di estratto nella birra E, differenza alla quale si dà il nome di *attenuazione*, rappresenti la parte dell'estratto primitivo di 100 gr. di mosto che è fermentata (ciò che è vero soltanto approssimativamente, perchè da 100 gr. di mosto si hanno meno di 100 gr. di birra), il grado di fermentazione F può calcolarsi mediante la formula:

$$F = 100\,\frac{e - E}{e} = 100\left(1 - \frac{E}{e}\right).$$

(1) Alla temperatura di 17°.5 sono di solito graduati i saccarometri, sia in peso che in volume, adoperati nelle fabbriche di birra per accertare direttamente il grado saccarometrico del mosto prima della fermentazione. A questo proposito si avverta che i saccarometri graduati per le soluzioni di zucchero segnano nei mosti di birra di uguale peso specifico un grado lievemente maggiore del vero (circa 0.2 in più per saccarometri di dimensioni medie), per effetto della diversa costante di capillarità dei due liquidi: di ciò occorre tener conto, quando non si usino pei mosti dei saccarometri speciali graduati appunto per essi tenendo conto della differenza suddetta. Vedasi in proposito G. Rossi: *Ann. Labor. Chim. Centrale Gabelle*, Vol. VII, 1914, pag. 27.

(2) Precisamente, per avere il grado in volume a 17°.5 si dovrebbe moltiplicare quello in peso per il peso specifico corrispondente a 17°.5 riferito all'acqua a 4°; vedasi in proposito quanto è detto al Cap. Zuccheri, Metodi generali, 1. Metodo areometrico, n. 2 *b* pag. 55.

6. Determinazione ed esame delle ceneri.

Si evaporano in una capsula di platino 25 o 50 cm.^{3} di birra su bagno-maria, quindi si carbonizza cautamente il residuo secco su una piccola fiamma, si incenerisce lentamente al rosso scuro e si pesa: dal peso trovato si calcolano le ceneri per 100 cm.^{3} di birra. Talora anche si rapportano le ceneri all'estratto originario, calcolando le ceneri rispetto a 100 del grado saccarometrico.

Delle ceneri ottenute si determina di solito l'*alcalinità*. A tal uopo si sciolgono le ceneri in 10–15 cm.^{3} di acido solforico decinormale, si scalda, si lascia raffreddare e si titola quindi l'eccesso d'acido con idrato sodico decinormale. L'alcalinità si esprime in cm.^{3} di acido normale per 100 cm.^{3} di birra.

Talvolta occorre determinare il cloro e gli acidi solforico e fosforico nelle ceneri; in tal caso si opera su altre quantità di birra, procedendo come segue.

Per determinare il *cloro*, si evaporano 50 cm.^{3} di birra con aggiunta di circa 4 gr. di carbonato sodico; si incenerisce il residuo secco, si riprendono le ceneri con acqua acidulata con acido nitrico, e nella soluzione filtrata si determina il cloro col nitrato d'argento, volumetricamente o per pesata, coi noti metodi (V. ad esempio al cap. Vino, n. 16–2). Il risultato si esprime in Cl, riferendolo a cento di ceneri, ovvero a 100 cm.^{3} di birra.

Per determinare l'*acido solforico*, si evaporano 50 cm.^{3} di birra con l'aggiunta di un poco di carbonato sodico e di nitro; il residuo secco si incenerisce, si riprendono le ceneri con acqua acidulata di acido cloridrico, si filtra, e si precipita all'ebollizione con cloruro di bario, secondo il noto procedimento (V. ad esempio al cap. Vino, n. 15–2 *b*). Il risultato si esprime in SO_3, riferendolo a cento di ceneri, ovvero a 100 cm.^{3} di birra.

Per determinare l'*acido fosforico*, si evaporano altri 50 cm.^{3} di birra addizionati di poco carbonato sodico o idrato di bario, si incenerisce il residuo, si riprende con acido nitrico diluito, si filtra, e si precipita con molibdato ammonico, procedendo col solito metodo (V. ad esempio al cap. Vino, pag. 222). Il risultato si esprime in P_2O_5, riferendolo a 100 di ceneri, ovvero a 100 cm.^{3} di birra; o talora si rapporta anche a 100 del grado saccarometrico (estratto originario).

7. Determinazione dell'acidità.

L'acidità della birra è dovuta in parte ad acidi organici vari (specialmente lattico), in parte a fosfati acidi, e, specialmente nelle birre

mal conservate, ad acidi volatili (acetico). Si determina perciò di solito l'acidità totale, e occorrendo, l'acidità volatile separatamente da quella fissa.

1. Acidità totale. – Si scaldano 50 cm.^{3} di birra, già privati mediante agitazione della maggior parte dell'anidride carbonica, per mezz'ora a circa 40° per eliminarla completamente, indi si titolano con idrato sodico decinormale, usando come indicatore la fenolftaleina; conviene aggiungere un leggero eccesso di soluzione alcalina, e poi acido solforico decinormale fino a scomparsa della colorazione rossa. Se però il liquido è troppo colorato per apprezzare bene il passaggio, si procede così: a 20 cm.^{3} di acqua distillata previamente bollita si aggiungono 10–12 gocce di soluzione alcoolica di fenolftaleina e 0.2 cm.^{3} di idrato sodico decinormale; al liquido da titolare si aggiunge a poco a poco l'alcali decinormale, e dopo ogni aggiunta si saggia il liquido versandone 6 gocce su una goccia dell'indicatore preparato nel modo suddetto, posta su una piastrina di porcellana ad incavi; la titolazione è finita allorchè l'indicatore non si scolora più. L'acidità si suole esprimere in acido lattico per 100 cm.^{3} (1 cm.^{3} d'alcali decinormale = 0.009 di acido lattico); talvolta invece si indicano i cm.^{3} di alcali normale necessari a saturare 100 cm.^{3} di birra.

2. Acidità volatile. – Si distillano in corrente di vapore acqueo 50 cm.^{3} di birra privata dell'anidride carbonica e addizionata d'un poco di tannino, finchè il distillato non sia più acido (di solito occorre raccoglierne circa 100 cm.^{3}), e si titola il distillato con alcali decinormale in presenza di fenolftaleina, esprimendo il risultato in acido acetico per 100 cm.^{3} (1 cm.^{3} d'alcali decinormale = gr. 0.006 d'acido acetico).

3. Acidità fissa. – Questa si calcola dalla differenza fra i centimetri cubi di alcali decinormale adoperati per neutralizzare 100 cm.^{3} di birra, e quelli impiegati per neutralizzare il distillato di 100 cm.^{3} della birra stessa; e si esprime in acido lattico per 100 cm.^{3} di birra.

8. Determinazione dell'anidride carbonica.

La determinazione dell'anidride carbonica nella birra non è di solito necessaria, perchè i caratteri esterni ed organolettici della birra stessa bastano in generale a riconoscere se l'anidride carbonica vi è contenuta in quantità sufficiente. Quando occorre farne la determinazione, perchè questa dia risultati attendibili è necessario assicurarsi che la birra non perda anidride carbonica nell'estrarla dai recipienti in cui è conservata; a tal uopo è opportuno raffreddare bene i recipienti prima d'aprirli, o meglio si fa uso di speciali apparecchi automatici

di estrazione, coi quali si fa passare direttamente la birra stessa dai fusti o dalle bottiglie nel pallone che serve per la determinazione, senza che l'anidride carbonica possa disperdersi.

Per la determinazione si procede così: In un pallone tarato, della capacità di circa un litro, si pongono circa 300 cm.^{3} di birra, si pesa di nuovo, e si chiude il pallone con un tappo a due fori; per uno di essi passa un tubo che pesca in fondo al liquido e comunica con l'ambiente esterno, con l'intermezzo di un tubo contenente calce sodata; per l'altro foro passa un refrigerante ascendente, collegato all'estremità superiore con un tubo a cloruro di calcio, poi con un apparecchio a bolle contenente acido solforico, e quindi con un apparecchio a potassa tarato, a cui segue un altro tubo a cloruro di calcio. Si scalda la birra prima moderatamente, poi fino all'ebollizione, finchè tutto l'acido carbonico sia scacciato; alla fine si congiunge il secondo tubo a cloruro di calcio con un aspiratore, e si fa passare nella birra una corrente d'aria per alcuni minuti. Infine si ripesa l'apparecchio a potassa: l'aumento di peso rappresenta l'anidride carbonica che era contenuta nella quantità di birra adoperata.

9. Determinazione della glicerina.

Si fa adoperando 50 cm.^{3} di birra, precedentemente privata dell'anidride carbonica, e procedendo collo stesso metodo che è descritto pei vini dolci (V. Cap. Vino, n. 12-2). Il risultato si rapporta a 100 cm.^{3} di birra; inoltre si calcola anche la glicerina per 100 di alcool (in peso).

10. Determinazione del maltosio.

La birra contiene, oltre al maltosio, piccole quantità di altre sostanze riducenti; queste però si sogliono determinare complessivamente, calcolandole tutte come maltosio. A tal uopo si diluisce convenientemente la birra, privata dell'anidride carbonica (di solito basta diluirne 25 cm.^{3} a 100 cm.^{3}), e si fa la determinazione col liquido di Fehling, seguendo il metodo ponderale o quello volumetrico.

a) Per il metodo ponderale, si adoperano 25 cm.^{3} della birra diluita come è detto sopra, procedendo come è stato indicato al Cap. Zuccheri (V. questi, Metodi generali, pag. 86 e 88). Per il calcolo si fa uso della tabella XII (V. pag. 89). Per riportare il maltosio trovato a 100 cm.^{3} di birra, se questa fu diluita a 4 volte il suo volume, basta moltiplicare il numero dato dalla tabella, e ridotto a grammi, per 16.

b) Per il metodo volumetrico, si seguono le indicazioni date in proposito al Cap. Zuccheri (V. pag. 90).

11. Determinazione della destrina.

Si procede nel modo seguente: Si trattano 50 cm.^{3} di birra con 15 cm.^{3} di acido cloridrico del peso spec. 1.125, si diluisce a 200 cm.^{3}, e si scalda per due ore a bagno-maria bollente, in un pallone col tappo attraversato da un lungo tubo ascendente. Quindi si raffredda, si neutralizza esattamente con soda caustica, e si porta con acqua al volume di 250 cm.^{3}, o di 300 cm.^{3} se trattasi di una birra ricca d'estratto. Si adoperano 25 cm.^{3} del liquido così ottenuto per la determinazione del glucosio formatosi dall'inversione, procedendo col metodo già descritto (V. Zuccheri, pag. 86 e 88). Mediante la tabella X (V. a pag. 88), si calcola il glucosio. Moltiplicando il numero dato dalla tabella (espresso in grammi), per 20 o per 24, secondo che si è portato al volume di 250 o di 300 cm.^{3}, si ha il glucosio per 100 cm.^{3} di birra. Siccome però una parte del glucosio trovato proviene dall'inversione del maltosio, bisogna sottrarre dal glucosio trovato nel modo sopra descritto, quello proveniente dall'inversione del maltosio (che è uguale al maltosio trovato in 100 cm.^{3} colla determinazione precedente, moltiplicato per 1.053). La differenza, moltiplicata per 0.9, rappresenta la destrina in 100 cm.^{3} di birra.

12. Determinazione delle sostanze azotate.

Si fa sopra 25 cm.^{3} di birra, dopo averli evaporati quasi a secco, seguendo il metodo Kjeldahl (V. Vol. I, pag. 224). Se si ha una birra molto ricca di estratto, è opportuno di farla prima fermentare mediante una piccolissima quantità di lievito, per evitare la formazione di schiuma quando si aggiunge l'acido solforico.

Il risultato si esprime in azoto, oppure si calcola come sostanze albuminoidi, moltiplicandolo per 6.25; e si rapporta a 100 cm.^{3} di birra, ovvero a 100 di estratto, o anche talvolta a 100 di estratto originario (grado saccarometrico).

13. Ricerca e determinazione delle sostanze antisettiche.

Le sostanze antisettiche che più comunemente possono trovarsi nella birra si possono rintracciare e, quando occorre, dosare, seguendo i metodi descritti qui sotto.

1. Anidride solforosa. – Per determinarla, si distillano in corrente di anidride carbonica, 200 cm.^{3} di birra acidificata con 5 cm.^{3} di acido fosforico sciropposo, raccogliendo circa 100 cm.^{3} di distillato

in 50 cm.^{3} di soluzione di iodio (gr. 5 di iodio e gr. 7.5 di ioduro potassico in un litro d'acqua). Terminata la distillazione, si acidifica il distillato con acido cloridrico, si scaccia l'iodio in eccesso mediante ebollizione, e si precipita l'acido solforico eventualmente formatosi col cloruro di bario. Se si riscontrano più che tracce di solfati, la birra fu addizionata di solfiti o di anidride solforosa; in tal caso si raccoglie e si pesa (col procedimento usuale) il solfato di bario, il cui peso, moltiplicato per 1.372, dà il peso di SO_2 per litro di birra.

Invece di fare la determinazione ponderale sopra descritta, si può raccogliere il distillato in un volume noto di soluzione $^1/_{20}$-normale di iodio, nella quale poi si titola l'eccesso di iodio con l'iposolfito (V. al Cap. Vino, pag. 230), rapportando l'SO_2 trovata ad un litro di birra.

2. Acido borico. – Per ricercare qualitativamente l'acido borico in una birra, se ne evaporano a secco 100 cm.^{3} resi nettamente alcalini mediante carbonato sodico, e si incenerisce il residuo secco ottenuto. Si sciolgono le ceneri in poco acido cloridrico, e si bagna in questa soluzione una striscia di carta di curcuma, o meglio di carta alla curcumina (1), che poi si secca a 100° sopra un vetro d'orologio: se è presente l'acido borico, la carta diviene rossa, e umettandola poi con soluzione di carbonato sodico passa all'azzurro.

Per la determinazione quantitativa dell'acido borico, si segue il metodo colorimetrico descritto al Cap. Vino (V. questo, pag. 233).

3. Acido ossalico. – 10 o 20 cm.^{3} di birra si acidificano con acido acetico e vi si aggiunge cloruro di calcio: un precipitato bianco indica la presenza dell'acido ossalico.

4. Acido salicilico. – In un separatore a rubinetto si acidificano 100 cm.^{3} di birra con 5 cm.^{3} di acido solforico diluito, si estrae un paio di volte con 50 cm.^{3} di una miscela a volumi uguali di etere ed etere di petrolio, aggiungendo qualche goccia d'alcool per facilitare la chiarificazione del solvente; i liquidi eterei separati si filtrano in un palloncino, si distilla su bagno-maria il solvente fino a piccolo volume, quindi si versano nel pallone ancora caldo 4 o 5 cm.^{3} di acqua, e, agitando, alcune gocce di soluzione diluita di cloruro ferrico. Si filtra il liquido per un filtro bagnato, e se il filtrato è di colore violetto, se ne deduce la presenza dell'acido salicilico.

Bisogna però avvertire che tale reazione può anche provenire dal maltolo contenuto nei malti torrefatti. Perciò, se si ha la reazione col cloruro ferrico, è opportuno trattare una parte della soluzione acquosa del residuo dell'evaporazione dell'estratto etereo col reattivo di

(1) Vedasi per la preparazione di questa all'art. Carni insaccate in questo Vol.

Millon (1): se è presente l'acido salicilico, si ha una colorazione rossa; se questa non ha luogo, la reazione precedente era dovuta al maltolo.

5. Acido benzoico. – Per la ricerca dell'acido benzoico, si evaporano a secco 250–500 cm.^{3} di birra, resi alcalini con acqua di barite e mescolati con circa 50 gr. di sabbia; il residuo si tratta in un mortaio ripetutamente con alcool e un poco di acido solforico diluito. Il liquido alcoolico decantato o filtrato si rende di nuovo alcalino con barite, si distilla l'alcool, si acidifica il residuo siropposo con acido solforico e si estrae con etere. Evaporato l'etere, si ricerca nell'estratto etereo l'acido benzoico con le reazioni seguenti:

a) Una parte dell'estratto etereo si scioglie in poca acqua, vi si aggiunge una goccia di soluzione di cloruro ferrico al 2.5% e una goccia di acqua ossigenata al 0.3%: scaldando a bagno-maria si ha, in presenza di acido benzoico, colorazione violetta, dovuta all'acido salicilico formatosi.

b) Un'altra parte dell'estratto etereo si scioglie su un vetro d'orologio in alcune gocce d'idrato sodico, si acidifica, si aggiunge un granellino di amalgama di sodio e si copre con un altro vetrino; cessato lo sviluppo di idrogeno, si scopre: se era presente acido benzoico, si avverte l'odore caratteristico dell'aldeide benzoica.

6. Formaldeide. – Si distillano 100 cm.^{3} di birra, raccogliendo i primi 20–25 cm.^{3} del distillato, nei quali si ricerca la formaldeide con le reazioni seguenti:

a) Si trattano circa 15 cm.^{3} di distillato con un cm.^{3} di soluzione acquosa di cloridrato di fenilidrazina al 4%; vi si aggiungono 3 o 4 gocce di una soluzione recentissima di nitroprussiato sodico al 0.5%, e quindi si rende alcalino il liquido con soda caustica concentrata: in presenza di formaldeide si ha una colorazione azzurra intensa, che col tempo, e specialmente col riscaldamento, passa al rosso (2).

b) Si trattano circa 10 cm.^{3} del distillato con un po' di peptone (circa gr. 0.1) e quindi si aggiunge una goccia di cloruro ferrico al 5% e 10 cm.^{3} di acido solforico concentrato: se è presente la formaldeide si ha tra i due strati un anello colorato in violetto scuro.

7. Fluoruri. – Si rendono 100 cm.^{3} di birra debolmente alcalini mediante carbonato ammonico, e si precipitano all'ebollizione con 2–3 cm.^{3} di soluzione di cloruro di calcio al 10% (ovvero anche con idrato di calcio o con acetato di bario); si fa bollire ancora 5 minuti, si filtra, si lava e si secca il filtro; poi si calcina leggermente il precipi-

(1) Il reattivo di Millon si prepara sciogliendo 1 parte di mercurio in 2 parti d'acido nitrico di p. sp. 1.42, prima a freddo poi a dolce calore, diluendo la soluzione ottenuta col doppio volume di acqua, lasciando depositare e decantando il liquido limpido.

(2) RIMINI: *Annali di Farmacoterapia e Chimica*, 1898, n. 3.

tato in un crogiuolo di platino insieme al filtro. Dopo raffreddamento si aggiunge un centimetro cubo di acido solforico concentrato, si ricopre subito il crogiuolo con un vetro d'orologio la cui faccia convessa fu paraffinata e sulla quale fu tracciato poi qualche segno con una punta di legno duro per mettere il vetro a nudo, e si scalda per circa un'ora sopra una lamina di amianto o sopra un mattone refrattario, raffreddando al tempo stesso superiormente il vetro d'orologio con pezzetti di ghiaccio affinchè la paraffina non fonda, e avendo cura di assorbire di tempo in tempo con carta bibula l'acqua proveniente dalla fusione del ghiaccio. Infine si leva il vetro, si toglie accuratamente la paraffina, e si osserva se il vetro appare intaccato nei punti che non erano da essa ricoperti. Una corrosione molto lieve del vetro può rendersi manifesta alitandovi sopra dopo averlo ben pulito e asciugato.

14. Ricerca delle sostanze dolcificanti artificiali.

Questa ricerca si fa come è indicato a Vino, od a Liquori (V. questi).

15. Ricerca delle sostanze amare estranee.

Le sostanze amare che sono state segnalate come eventuali sostituenti del luppolo nella birra sono numerose; ma in pratica l'aggiunta di esse non si verifica che raramente.

La ricerca completa di queste sostanze amare è lunga e complicata, e non dà sempre risultati sicuri; onde per essa si rimanda ai lavori speciali sull'argomento (1). Una prova sommaria, ma sufficiente in molti casi, è la seguente: Si evaporano 100 cm.^{3} di birra a circa metà volume, e si trattano con acetato basico di piombo, finchè una nuova addizione di reattivo non produce più precipitato; si filtra, nel filtrato si precipita l'eccesso di piombo con solfato d'ammonio, e si filtra di nuovo: se questo secondo filtrato ha sapore nettamente amaro, si ha indizio della presenza di sostanze amare estranee.

16. Ricerca dei metalli nocivi e dell'arsenico.

La birra può contenere metalli nocivi, provenienti dai recipienti e apparecchi adoperati nella fabbricazione, e talora da impurezze delle materie prime; come piombo, rame, stagno, zinco, ferro (che impar-

(1) Vedi: Dragendorff: *Zeitschr. anal. Chem.*, XXI, 1882, pag. 137; *Die gerichtl. chem. Ermittelung von Gifte*, 4ª ed., 1895. – Kubicki: *Pharm. Zeitschr. für Russland*, 1873, pag. 449; *Zeitschr. anal. Chem.*, XIII, 1874, pag. 67. V. anche König: *Chemie der menschl. Nahr. u. Genussmittel*, 4ª ed., III (1910), pag. 302; Gerard et Bonn: *Traité prat. d'analyse des Denrées alim.*, Paris, 1908, pag. 78; Allen's *Commercial organic analysis*, 4ª ediz., I (1909), pag. 161.

tisce alla birra un sapore sgradevole); in alcuni casi è stato trovato anche l'arsenico (proveniente di solito da impurezza del glucosio aggiunto al mosto).

Per la ricerca dei metalli pesanti, si evapora una quantità sufficiente di birra (per es. 200 cm.^{3}) fino a consistenza sciropposa, si riprende il residuo con acido cloridrico concentrato, si scalda aggiungendo a piccole porzioni clorato potassico per ossidare le sostanze organiche, dopo avvenuta la decolorazione si fa bollire per eliminare l'eccesso di cloro, e si procede quindi alla ricerca dei metalli coi soliti metodi dell'analisi generale (V. anche Cap. Vino, pag 239).

Per la ricerca dell'arsenico, in altri 200 cm.^{3} di birra si distrugge la sostanza organica con acido cloridrico e clorato potassico, come è detto sopra; si diluisce alquanto con acqua il liquido scolorato ottenuto, si scalda su bagno-maria in capsula di porcellana fino a scacciare il cloro libero e l'eccesso di acido, indi si procede alla ricerca dell'arsenico col metodo di Marsh (V. al Vol. I, pag. 79). Occorrendo, si può anche determinarne la quantità approssimativa, con lo stesso apparecchio di Marsh, operando di confronto con soluzioni-tipo a contenuto noto di arsenico, e paragonando fra loro gli anelli ottenuti.

17. Ricerca della pastorizzazione.

Per riconoscere se una birra è stata pastorizzata, si procede col seguente metodo, fondato sul fatto che le invertasi contenute nella birra, per effetto della pastorizzazione, divengono inattive o diminuiscono notevolmente di attività.

Si scaldano all'ebollizione 20 cm.^{3} di birra, e dopo raffreddamento vi si aggiungono 20 cm.^{3} di una soluzione di saccarosio al 20%; al tempo stesso altri 20 cm.^{3} di birra si addizionano della stessa quantità di soluzione di saccarosio, senza prima scaldarli all'ebollizione. Si lasciano a sè i due liquidi a temperatura ordinaria per 24 ore, indi si trattano ciascuno con 0.5 cm.^{3} di acetato basico di piombo, si portano con acqua al volume di 50 cm.^{3}, si filtrano e si polarizzano al saccarimetro. Se le due polarizzazioni sono notevolmente differenti, la birra non era stata pastorizzata; se invece le due rotazioni sono sensibilmente uguali, la birra aveva subìto la pastorizzazione.

18. Esame microscopico.

Questo esame, a cui si assoggetta di solito soltanto il deposito lasciato dalle birre torbide, permette di riconoscere:

a) Il lievito normale, formato di cellule rotonde o leggermente ovali;

b) I lieviti selvatici, formati di cellule più oblunghe;

c) I bacteri, specialmente sarcine (micrococchi riuniti in gruppi di 4), bacteri della fermentazione acetica e lattica, ecc.;

d) L'amido e la destrina, i cui granelli rigonfiati e deformati sono meglio riconoscibili mediante l'iodio;

e) Le sostanze albuminoidi, che formano fiocchi solubili negli alcali;

f) Le sostanze resinose, che sotto al microscopio appaiono formate di granulazioni gialle o brune, le quali si colorano in rosso con l'oricello, e sono solubili negli alcali e nell'alcool.

Si noti che spesso la torbidezza delle birre dipende dalla presenza di metalli estranei (specialmente stagno) allo stato di albuminati; per la ricerca di questi metalli, V. sopra al n. 16.

***

La *Birra*, per essere ritenuta *genuina*, deve essere preparata soltanto con malto d'orzo (od in parte eventualmente di altri cereali), luppolo, acqua e lievito. In alcuni paesi è ammesso pure l'uso di surrogati zuccherini del malto (zucchero, glucosio); non è però da ammettersi l'aggiunta di glicerina, nè di alcool. La birra non deve essere addizionata di sostanze antisettiche, di sostanze dolcificanti artificiali, di sostanze amare estranee, e non deve contenere metalli nocivi; non deve essere inacidita nè altrimenti alterata, nè deve essere stata trattata con sostanze neutralizzanti atte a mascherarne l'inacidimento. È invece da ammettersi la pratica della pastorizzazione per assicurare la conservabilità della birra, specialmente di quella in bottiglie e sopratutto quando deve essere spedita in luoghi lontani (1).

Per riconoscere se una birra è genuina, e per accertare se non sia addizionata di sostanze estranee od alterata, valgono i caratteri indicati qui appresso.

Caratteri organolettici. – Una buona birra deve essere limpida o appena opalina; può essere tollerata una lieve torbidità, se è dovuta a piccole quantità di sostanze albuminoidi (quale si manifesta alcune volte per eccessivo raffreddamento, scomparendo poi a temperatura più elevata), di sostanze amidacee o destrina, di materie resinose del luppolo, di lievito normale (purchè il grado di fermentazione della birra non sia molto basso); mentre sono assolutamente da respingersi le birre torbide per materie albuminoidi o amidacee in quantità notevole, e sopratutto per lieviti selvatici e bacteri, la cui presenza è ordinariamente accompagnata da cattivo gusto od acidità della birra.

La birra deve avere odore e sapore gradevoli e normali; versata, deve formare alla superficie una schiuma bianca, voluminosa e persistente. Il colore della birra varia dal giallo pallido al bruno, ed è un carattere essenziale per distinguere fra loro i diversi tipi di birre.

Peso specifico. – Il p. sp. della birra è di poco superiore ad 1; nei casi più comuni è compreso fra 1.007 e 1.02, ma può anche essere in qualche caso minore di 1.007, oppure raggiungere 1.03.

(1) Il *Regolamento generale sanitario* approvato con R. D. 3 febbraio 1901, n. 45, all'art. 121, vieta la fabbricazione e lo spaccio di birra preparata con altre materie che non siano il malto d'orzo o di altri cereali, il luppolo, il lievito, colorata con materia diversa da quella che proviene dal malto torrefatto, e addizionata di sostanze estranee e nocive (come solfiti, acido salicilico, borico, ossalico, glicerina) a scopo di conservazione o altro.

Grado alcoolico. – Varia in generale da 2 a 6% in peso, e nei tipi più comuni da 2.5 a 5%; vi sono però anche birre molto deboli con 1–2% di alcool, e birre speciali molto alcooliche che ne contengono fino a 8–9% e più.

Estratto. – Varia in generale da 3 a 8%, e più comunemente da 3.5 a 6.5%; però in alcune birre leggere può scendere a meno di 3%, e in alcuni tipi speciali molto forti arriva talora a 10% e più.

Grado saccarometrico. – Il grado saccarometrico è molto variabile, potendo oscillare da 5 a 20 e più; però ordinariamente è compreso in limiti molto più ristretti. Così le birre delle fabbriche italiane hanno di solito 9–14 gradi; alcune birre straniere di esportazione raggiungono anche 16 gradi. Un grado inferiore a 9 può riscontrarsi nelle birre leggere di pronto consumo, e in alcune birre speciali; un grado superiore a 16 si riscontra in alcuni tipi speciali, come ad es. alcune birre inglesi (strong ale, stout) che possono superare anche 20 gradi.

Grado di fermentazione. – Di solito la quantità di estratto contenuta nelle birre è un poco maggiore di quella dell'alcool, ma non supera il doppio di quest'ultima; vi sono però casi in cui la percentuale di estratto è uguale o minore di quella dell'alcool, ed altri in cui la prima è maggiore del doppio della seconda. Come è facile vedere, quando l'estratto raggiunge o supera il doppio dell'alcool, il grado di fermentazione è minore di 50; quando l'estratto è uguale o minore dell'alcool, il grado di fermentazione supera 66.

Si possono considerare come poco fermentate le birre aventi un grado di fermentazione minore di 50; come mediamente fermentate quelle con grado di fermentazione compreso fra 50 e 60; come molto fermentate quelle il cui grado di fermentazione supera 60; di solito le birre scure hanno un grado di fermentazione minore di quelle chiare. In generale il grado di fermentazione non deve essere inferiore a 45, altrimenti la birra si conserva difficilmente; e tanto più si richiede che il grado di fermentazione sia elevato nelle birre torbide per amido o lievito; però è da avvertire che nelle birre ad alto grado saccarometrico, come quelle dette di lusso, si può scendere anche al disotto del detto limite. Infine un grado di fermentazione molto elevato può essere indizio di aggiunta di alcool alla birra o di glucosio al mosto.

Ceneri. – Le birre di composizione normale contengono di solito 0.15–0.3%, raramente 0.1–0.4% di ceneri; queste rappresentano normalmente 1.5–1.7% del grado saccarometrico (estratto originario). Una quantità troppo scarsa di ceneri può essere indizio dell'impiego di surrogati del malto a base di zuccheri, che può far discendere le ceneri a 1% del grado saccarometrico o meno (eccettuato però il caso che siansi adoperati siroppi di glucosio ricchi di sostanze minerali); una quantità troppo grande di ceneri è indizio dell'impiego di acque molto saline, o di sostanze neutralizzanti (per es. bicarbonato di sodio) aggiunte per correggere l'inacidimento.

L'*alcalinità delle ceneri* è normalmente tale da richiedere 0.2–0.3 cm.^{3} (raramente fino a 0.4 cm.^{3}) di acido normale per le ceneri di 100 cm.^{3} di birra: se questa fu addizionata di sostanze neutralizzanti, l'alcalinità delle ceneri è notevolmente maggiore; tale aggiunta è poi confermata dall'elevata percentuale in ceneri e dalla scarsa acidità.

In quanto alla *composizione delle ceneri*, il cloro rappresenta fino al 4% del peso di esse (circa 0.01% della birra), ma può arrivare talora anche al doppio di questa quantità e oltre (specialmente in certe birre inglesi, nella chiarificazione delle quali fu impiegato il sale). La quantità dell'anidride solforica è all'incirca uguale a quella del cloro. L'anidride fosforica nelle birre normali rappresenta circa un terzo del peso delle ceneri, ovvero 0.05–0.1% della birra; riferita all'estratto originario, essa è di solito uguale a 0.4–0.5% del grado saccarometrico. Un contenuto in anidride fosforica inferiore ai limiti suindicati è indizio dell'impiego di surrogati del malto.

Acidità. – Una birra ben conservata deve avere un'acidità totale, calcolata in acido lattico, compresa fra 0.1 e 0.3% (deve richiedere circa 1–3 cm.^{3} di alcali normale per 100

cm.^{3}), e non deve contenere che tracce d'acidi volatili, e in ogni caso non più di 0.06%, calcolati come acido acetico. È da avvertire peraltro che in alcune birre bianche l'acidità totale può raggiungere e superare 0.4%. Un eccesso di acidità totale, e specialmente un'acidità volatile superiore al limite suddetto, indica l'inacidimento della birra; un'acidità molto bassa, congiunta a un eccesso di ceneri e sopratutto a una forte alcalinità di queste, è indizio dell'aggiunta di sostanze neutralizzanti a una birra inacidita.

Anidride carbonica. – Questa è essenziale per dare alla birra il suo gusto normale e per assicurarne la conservazione; una buona birra, appena estratta dai recipienti, ne contiene di solito 0.2–0.4%, e talora, come in alcune birre bianche, fino a 0.6%; se la quantità scende al disotto di 0.2%, devesi ritenere deficiente, e in tal caso la birra è insipida e forma poca schiuma.

Glicerina. – La quantità di glicerina contenuta nella birra è di solito nelle proporzioni di 0.1–0.3%, e raramente arriva a 0.4%; per 100 gr. di alcool si hanno 3.8–5.5 gr. (generalmente circa 5) di glicerina. Un eccesso di questa fa sospettare che vi sia stata aggiunta ad arte; una quantità troppo scarsa è invece indizio di aggiunta di alcool alla birra.

Maltosio. – Varia da 0.5 a 3%, e rappresenta in generale da $^1/_5$ a $^1/_3$ dell'estratto.

Destrina. – Può variare da 1 a 5% circa, ma più comunemente da 2 a 3%; un eccesso di essa può essere indizio di aggiunta di glucosio commerciale al mosto.

Azoto. – Il contenuto della birra in azoto varia normalmente da 0.05 a 0.1% (corrispondente a 0.3–0.6 circa di sostanze azotate); esso rappresenta almeno 1% dell'estratto, od almeno 0.4–0.5% del grado saccarometrico. Un contenuto troppo basso in azoto è indizio dell'impiego di surrogati del malto non azotati o meno ricchi di azoto del malto stesso (cereali inferiori, zuccheri).

La birra non deve essere addizionata di *sostanze antisettiche, dolcificanti* ed *amare estranee*, e non deve contenere *metalli nocivi* nè *arsenico*. Però riguardo alle sostanze antisettiche devesi avvertire che piccole quantità di anidride solforosa (fino a 15 mg. per litro, e secondo alcuni, anche fino a 20–25 mg.), e tracce minime di acido borico e di fluoruri (appena percettibili coi metodi usuali di ricerca), possono entrare nella composizione di una birra normale, onde la presenza di tali tracce non permette di concludere che le sostanze suddette siano state aggiunte alla birra. Riguardo all'arsenico, non se ne deve tollerare (seguendo le prescrizioni inglesi) una quantità superiore a milligrammi 0.14 per litro di birra.

Capitolo IV.

VINO

Si dà il nome di vino alla bevanda alcoolica che si ottiene dalla fermentazione alcoolica totale o parziale del *Mosto* o sugo di uva, fresca o leggermente appassita (1), senza alcuna addizione di sostanze estranee.

I componenti essenziali e normali del vino sono gli stessi in pressochè tutte le sue varietà e tipi; soltanto le rispettive proporzioni variano nei diversi ripi di vino, i quali si possono raggruppare in tre categorie principali, e cioè: *vini comuni*, *vini dolci*, e *vini da taglio*.

Questi componenti sono l'alcool, la glicerina, zuccheri, materie coloranti, sostanze albuminoidi e tanniche, sali inorganici (fosfati, solfati e cloruri di potassio, sodio, magnesio, calcio, alluminio), acidi organici non volatili (specialmente tartarico, malico, lattico, succinico, in parte liberi e in parte combinati allo stato di sali), acidi volatili (specialmente acetico), ed eteri composti ai quali è dovuto il profumo particolare o bouquet del vino.

L'analisi del vino può essere diretta ai seguenti scopi:

a) Stabilirne il suo valore commerciale. In questo caso avranno grande importanza l'esame dei caratteri organolettici, e le determinazioni di alcuni dei più importanti componenti come ad es. alcool, estratto, zuccheri (per i vini dolci), acidità, intensità colorante (per i vini da taglio).

b) Stabilire se il vino è normale od ha subìto alterazioni per difetti delle materie prime adoperate (uve guaste, non mature, invase da

(1) Secondo le Norme tecniche per l'applicazione del D. L. 12 aprile 1917 e relativo Reg., per uva leggermente appassita deve intendersi quella che ha subìto una concentrazione del succo, sulla pianta o su stuoie, al sole, all'ombra o con moderato calore artificiale, in modo che si possa ancora estrarne il mosto con gli ordinari mezzi usati per la vinificazione e che il mosto stesso possa fermentare senza bisogno di preventiva diluizione. Con larga approssimazione si può ritenere che l'uva leggermente appassita debba dare mosti con 32-35% di zucchero, come avviene coll'uva appassita destinata al governo del vino od alla preparazione dei vini santi e dei vini liquorosi in genere. In alcuni casi però la ricchezza zuccherina può elevarsi al 40% o poco più.

parassiti, ecc.) o per cattive pratiche enologiche, o per difettosa conservazione. In questo caso, oltre all'esame organolettico ed all'esame microscopico si dovrà ricorrere, ove occorra, anche alla determinazione dei componenti normali del vino come nel caso *c*) che segue.

c) Stabilire se il vino è stato comunque adulterato, sì da farlo ritenere come non genuino. L'adulterazione può riguardare i componenti naturali del vino, ed allora è necessario riconoscere se questi componenti sono contenuti nei giusti e normali limiti e nei rapporti relativi al tipo di vino che si ha in esame, oppure può essere dovuta, sia all'aggiunta di alcune sostanze ammesse nelle pratiche razionali di enotecnica, ma usate in dose superiore a quella tollerata, sia all'aggiunta di alcune sostanze del tutto estranee alla composizione normale del vino. In questi casi, oltre alle determinazioni sopra indicate, sarà necessario ricorrere ad un'analisi più completa e cioè alle determinazioni della glicerina, dell'acidità volatile, delle ceneri, della gessatura, dell'acido solforoso, dell'alcalinità delle ceneri, degli acidi organici (principalmente tartarico, citrico), del fosfataggio, salatura, glucosio, e alla ricerca delle sostanze estranee, come materie coloranti, antisettiche, dolcificanti, acidi minerali liberi, metalli pesanti, sali di bario e stronzio.

Se da una o più delle determinazioni e ricerche sudette è già palese la non genuinità del vino, sarà in questi casi superfluo, ove non sia richiesto espressamente, procedere ad altre determinazioni.

In alcuni casi speciali potrà poi essere richiesto, oltre alle determinazioni accennate, la determinazione delle quantità di altre sostanze contenute nel vino ad es. degli acidi tannico, malico, succinico. A proposito delle quali ultime determinazioni è da avvertire che i risultati ottenuti presentano ancora qualche incertezza e quindi le deduzioni che da esse se ne possono avere non sono sempre concordanti (1).

Le determinazioni sui campioni di vino per l'analisi devono essere eseguite senza interruzione. I risultati ottenuti, seguendo le indicazioni che si danno in seguito per ogni singola determinazione, si esprimono in grammi e si riferiscono ad un litro di vino a 15° C., ad eccezione dell'alcool che si dà in cm.^{3} od in gr. per 100 cm.^{3}, e dell'alcalinità che si dà in cm.^{3} di alcali normale per litro. Nel riferire i risultati si danno 4 cifre decimali per i pesi specifici, tre per le ceneri e due per le altre determinazioni.

(1) Occorrendo di eseguire qualcuna di queste ultime ricerche, si possono consultare i *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* - Per la determinazione degli acidi malico, lattico, e succinico, sono stati proposti più recentemente altri metodi fra i quali quello di Ws. D. Heide e Schwenk per l'acido malico (*Zeitschr. analyt. Chem.* 1812, 51, pag. 628; Paris: *Studio chimico del grappolo d'uva, mosto, vino, ecc.*, 1912, pag. 159), e quello di Kunz, modificato da W. d. Heide, E. Schwenk per l'acido succinico (Paris, *loco citato;* e Garino Canina: *Ann. R. Accad. Agric. Torino*, LVII, 1915). – Per queste determinazioni, si dovrà nei risultati d'analisi, indicare il metodo adottato.

Presa e preparazione del campione. – La quantità di vino occorrente per l'analisi varia a seconda delle ricerche e determinazioni che si debbono eseguire. Di solito per un'analisi sommaria, comprendente i saggi principali, basta un campione di un litro; per un'analisi completa o per ricerche speciali la quantità sarà maggiore in rapporto alla natura di esse. Le norme ufficiali per il prelevamento dei campioni di vino, destinati al commercio o al consumo sono le seguenti (1):

La quantità di vino da prelevarsi per l'analisi chimica deve essere almeno di quattro bottiglie di circa un litro ciascuna. Le bottiglie da adoperarsi devono essere trasparenti, lavate prima con acqua, poi con lo stesso vino, in guisa che in esse non rimanga traccia delle sostanze che possono avere precedentemente contenuto. Le bottiglie devono essere piene, tappate accuratamente con tappi nuovi di sughero di buona qualità e muniti di suggelli a ceralacca e di un cartello portante le firme del detentore e dell'agente incaricato del prelevamento e le altre indicazioni per stabilire l'identità del campione. Inoltre in foglio speciale i devono indicare il nome, il cognome e la residenza del detentore del vino, la capacità dei fusti o recipienti vinari da cui il campione fu prelevato, il loro grado di riempimento, l'eventuale produzione di fioretta, e possibilmente il tipo, il luogo e l'anno di produzione del vino stesso.

Il campione deve essere inviato al più presto possibile al laboratorio; qualora l'analisi non possa farsi subito, le bottiglie si conserveranno adagiate orizzontalmente e in luogo fresco, ma non eccessivamente freddo. Se il campione è torbido lo si lascia per qualche tempo in riposo e quindi lo si decanta o si filtra prima di procedere all'analisi, ed occorrendo si esamina a parte il residuo. La determinazione dell'anidride solforosa dovrà effettuarsi prima della filtrazione e non appena aperta la bottiglia.

Volendosi conservare il residuo del campione analizzato converrà pastorizzarlo, scaldandolo in un recipiente chiuso a 75° C. per un'ora.

1. Esame organolettico.

I caratteri organolettici da osservare nel vino sono il colore, la limpidità, l'odore, il sapore. Essi vanno osservati appena aperta la bottiglia; la temperatura più opportuna è di 15° C. per i vini bianchi e di 17° per i rossi. Si deve altresì osservare se all'apertura del recipiente si sviluppa anidride carbonica, che in tal caso deve essere eliminata mediante agitazione prima di procedere all'analisi.

(1) Art. 34 del Reg. approvato il 21 febb. 1918, n. 310, per l'applicazione del Decreto-legge 12 aprile 1917, n. 729, concernente la preparazione, la vendita e il commercio dei vini.

Riguardo al colore, si deve osservare se trattasi d'un vino bianco o rosso, se il colore di esso è più o meno intenso ed occorrendo (per i vini da taglio) determinarne l'intensità colorante (V. pag. 212).

La limpidezza si osserva attraverso ad uno spessore opportuno, ed è indizio se il vino è sano e ben conservato. Se il campione è torbido, lo si lascia per qualche tempo in riposo, quindi si decanta o si filtra prima di procedere all'analisi; in molti casi potrà essere opportuno l'esame microscopico del deposito lasciato dal vino stesso.

Riguardo all'odore si osservi se è quello normale; un odore anormale potrà in molti casi dare utili indizi sulle alterazioni o sofisticazioni subite dal vino in esame (p. es. l'odore di spunto, di anidride solforosa, ecc.).

Riguardo infine al sapore si osservi se il vino in esame è dolce od asciutto, a qual tipo esso appartenga, ed inoltre se essendo anormale sono avvenute delle alterazioni o delle sofisticazioni. Così si può osservare: il sapore alcoolico non armonizzante con la qualità del vino, l'acidità dovuta all'inacidimento, l'asprezza dovuta al tannino, il sapore di feccia, e di fusto, la presenza di acido carbonico, una dolcezza anormale, il sapore di acido solforoso, ecc.

2. Determinazione del peso specifico.

Si determina con la bilancia idrostatica di Westphal (V. Cap. Spiriti e Liquori) controllata, sensibile alla quarta cifra decimale, a 15° C. rispetto all'acqua alla stessa temperatura.

Questo procedimento è prescritto dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905) (1), Per ottenere il peso in kg. di un dato volume di vino, basta moltiplicare questo volume espresso in litri per il peso specifico del vino.

3. Determinazione dell'alcool.

L'alcool si determina, sia mediante la distillazione del vino, calcolando con apposite tavole il contenuto in alcool del distillato, in base al suo peso specifico, a 15° C., sia per mezzo di apparecchi speciali che si trovano in commercio sotto il nome di ebullioscopi. Si ottiene così *il grado alcoolico del vino;* nei vini dolci se ne calcola talvolta, oltre il grado alcoolico, anche la *ricchezza potenziale in alcool*, che si ottiene

(1) *Metodi Ufficiali* per le analisi delle uve, e dei mosti; dei vini; dell'aceto; delle sostanze tartariche; degli alcooli, delle acquaviti e dei liquori; degli oli commestibili; delle sostanze tanniche, dei foraggi; del latte, del burro, dei formaggi; delle sostanze anticrittogamiche; dei concimi, delle terre e delle acque potabili, *approvati dai Direttori delle RR. stazioni agrarie e speciali e dai RR. Laboratori di Chimica agraria del Regno. Annali di Agricoltura*, Roma, 1905.

sommando all'alcool trovato, quello che deriverebbe dalla fermentazione degli zuccheri ancora presenti (1).

1. Metodo per distillazione. – Si misurano esattamente, in un palloncino graduato, 100 cm.³ del vino in esame, a 15° C., e si versano in un matraccio conico od in un pallone a fondo rotondo della capacità di circa 300 cm.³, lavando il palloncino graduato più volte con poca acqua, che si versa pure nel matraccio. Si collega quindi il matraccio ad un refrigerante, e si distilla, riscaldando su fiamma diretta coll'interposizione di una rete metallica, raccogliendo il distillato nel medesimo palloncino graduato, fino a più di 2/3. Il distillato si agita cautamente, si porta poscia, con acqua, al volume esatto di 100 cm.³ a 15° e se ne determina il peso specifico a questa medesima temperatura, mediante la bilancia di Westphal. Dal peso specifico trovato si deduce l'alcool per cento in volume, (*Grado alcoolico in volume*), ovvero l'alcool in grammi per 100 cm.³ di vino (*Grado alcoolico in peso*) per mezzo della tabella XVII (2).

Se il vino è molto alcoolico, è conveniente diluirlo al doppio volume con acqua procedendo come al solito e moltiplicando poi per 2 il risultato ottenuto.

Questo procedimento è prescritto nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905).

Quando si è in presenza di vini inaciditi, è opportuno impedire la distillazione degli acidi volatili, saturando l'acidità del vino con ossido di magnesio o con alcune goccie di una soluzione concentrata di soda caustica. Conviene però lasciare il vino un poco acido per evitare la formazione di schiuma; la quale si evita pure mediante un'aggiunta di tannino.

2. Ebullioscopio di Malligand. – È fondato sul principio che le miscele idroalcooliche bollono a temperatura più o meno bassa, rispetto quella dell'acqua, a seconda del contenuto in alcool.

Questo apparecchio (fig. 42) consta di una piccola caldaia metallica di forma conica *C*, la quale porta in basso un termosifone costituito da un anello metallico vuoto *A*, e che può venire scaldato da una lampada a spirito *L*. La caldaia è chiusa da un coperchio a vite il quale porta due fori; uno è destinato a ricevere un piccolo refrigerante *R*, attraverso l'altro passa un termometro piegato ad angolo retto *T*; sopra il braccio orizzontale del termometro, può scorrere un regolo graduato *S*.

---

(1) Per esempio, agli effetti doganali la ricchezza alcoolica (potenziale) dei vini dolci, contenenti più di 1% di zucchero non fermentato, nei quali lo zucchero totale (sommati insieme gli zuccheri presenti e quelli corrispondenti all'alcool contenuto nel vino) superi il 26%, si calcola aggiungendo all'alcool contenuto nel vino quello corrispondente agli zuccheri presenti (zuccheri % × 0.63). P. es.: Si abbia un vino con Alcool in vol. %, 11.50, e zuccheri %, 8.50. La ricchezza alcoolica (potenziale) del vino sarà = 11.50 + 8.50 × 0.63 = 16.85.

(2) Se il peso specifico è stato determinato a temperature diverse da 15°, si possono usare per la correzione le tavole pubblicate da G. Tommasi (1905). *R. stazione sper. agr. di Roma*, Vol. VI (1913) pag. 157.

Per eseguire una determinazione di alcool con quest'apparecchio si procede nel seguente modo. Si introduce una certa quantità di acqua nella caldaia, sino ad un livello segnato nell'interno della caldaia stessa il bulbo del termometro non arriva a bagnarsi in questa quantità di acqua. Si avvita il coperchio ed il refrigerante riempito di acqua fredda e si scalda sino all'ebollizione. Quando l'estremità della colonna di mercurio del termometro si arresta nella sua marcia, si fa scorrere l'apposito regolo graduato da 0—25, sino a quando lo zero collima con il menisco della colonna, fissandolo mediante un'apposita vite a pressione. La determinazione dello zero si deve compiere per ogni saggio, od almeno per ogni serie di saggi eseguiti di seguito, poichè esso varia in ragione della pressione atmosferica.

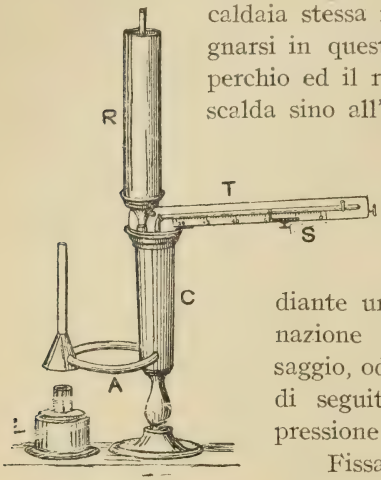

Fig. 42.

Fissato così lo zero, si svita il coperchio, si toglie l'acqua, si lava la caldaia ripetutamente con il vino da analizzare, e con esso la si riempie sino al livello di un altro dente che è segnato nella parte superiore della caldaia: questa volta il bulbo del termometro resta immerso nel vino. Si avvita il coperchio, si unisce il refrigerante riempito di acqua fredda e si scalda sino all'ebollizione. A seconda della temperatura di ebollizione del vino il mercurio si avanza più o meno nella colonna in modo che si può leggere direttamente sul regolo graduato il grado alcoolico (in volume) del vino. Si avrà cura che la forza della fiamma della lampada sia la stessa durante la determinazione dello zero e quella dell'alcool, il che si ottiene mantenendo costante la lunghezza del lucignolo, e mettendo nella lampada una uguale quantità di spirito.

Trattandosi di vini da taglio o debolmente dolci bisogna diluirli del doppio, e se dolci del quadruplo, ricordandosi poi di moltiplicare i risultati ottenuti in ragione della diluizione eseguita.

L'ebullioscopio Malligand dà risultati soddisfacenti per la pratica commerciale, purchè si tratti di vini comuni e sani; nel caso di vini dolci, i risultati sono un po' superiori ai reali; colla diluizione si diminuisce l'errore, ma non lo si elimina; anche nel caso di vini con gradazione superiore a 12, i risultati sono alquanto inferiori ai reali (1).

---

(1) Per la costruzione e l'uso di questo ebulliscopio e simili vedasi, U. PRATOLONGO: La determinazione ebulliometrica dell'alcool nei vini, *Giornale di Chimica Industriale e Appendice*, Volume III. n. 4, 6. 7, 1921.

TABELLA XVII.

Calcolo del grado alcoolico.

Peso specifico a 15°/15°	Alcool per cento in peso	Alcool per cento in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Alcool per cento in peso	Alcool per cento in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³
0.9999	0.05	0.07	0.05	0.9959	2.22	2.79	2.21
8	0.11	0.13	0.11	8	2.28	2.86	2.27
7	0.16	0.20	0.16	7	2.34	2.93	2.32
6	0.21	0.27	0.21	6	2.39	3.00	2.38
5	0.26	0.33	0.26	5	2.45	3.07	2.43
4	0.32	0.40	0.32	4	2.50	3.14	2.49
3	0.37	0.47	0.37	3	2.56	3.21	2.55
2	0.42	0.53	0.42	2	2.62	3.28	2.60
1	0.48	0.60	0.47	1	2.68	3.35	2.66
0	0.53	0.67	0.53	0	2.73	3.42	2.72
0.9989	0.58	0.73	0.58	0.9949	2.79	3.49	2.77
8	0.64	0.80	0.64	8	2.84	3.56	2.82
7	0.69	0.87	0.69	7	2.90	3.64	2.88
6	0.74	0.93	0.74	6	2.96	3.71	2.94
5	0.80	1.00	0.80	5	3.02	3.78	3.00
4	0.85	1.07	0.85	4	3.08	3.85	3.06
3	0.90	1.14	0.90	3	3.14	3.93	3.12
2	0.96	1.20	0.96	2	3.19	4.00	3.17
1	1.01	1.27	1.01	1	3.25	4.07	3.23
0	1.06	1.34	1.06	0	3.31	4.14	3.29
0.9979	1.12	1.41	1.12	0.9939	3.37	4.22	3.35
8	1.17	1.48	1.17	8	3.43	4.29	3.40
7	1.23	1.54	1.22	7	3.49	4.36	3.46
6	1.28	1.61	1.28	6	3.55	4.43	3.52
5	1.34	1.68	1.33	5	3.60	4.51	3.58
4	1.39	1.75	1.39	4	3.66	4.58	3.64
3	1.45	1.82	1.44	3	3.72	4.65	3.69
2	1.50	1.88	1.50	2	3.78	4.73	3.75
1	1.56	1.95	1.55	1	3.84	4.80	3.81
0	1.61	2.02	1.60	0	3.90	4.88	3.87
0.9969	1.67	2.09	1.66	0.9929	3.96	4.95	3.93
8	1.72	2.16	1.71	8	4.02	5.03	3.99
7	1.78	2.23	1.77	7	4.08	5.10	4.05
6	1.83	2.30	1.82	6	4.14	5.18	4.11
5	1.89	2.37	1.88	5	4.20	5.25	4.17
4	1.94	2.44	1.93	4	4.26	5.33	4.23
3	2.00	2.51	1.99	3	4.32	5.40	4.29
2	2.05	2.58	2.04	2	4.39	5.48	4.35
1	2.11	2.65	2.10	1	4.45	5.55	4.41
0	2.17	2.72	2.16	0	4.51	5.63	4.47

Segue TABELLA XVII.

Peso specifico a 15°/15°	Alcool per cento in peso	Alcool per cento in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Alcool per cento in peso	Alcool per cento in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³
0.9919	4.57	5.70	4.53	0.9879	7.15	8.89	7.06
8	4.63	5.78	4.59	8	7.22	9.98	7.12
7	4.69	5.86	4.65	7	7.29	9.06	7.19
6	4.75	5.93	4.71	6	7.36	9.15	7.26
5	4.81	6.01	4.77	5	7.42	9.23	7.33
4	4.88	6.09	4.83	4	7.49	9.32	7.39
3	4.94	6.16	4.89	3	7.56	9.40	7.46
2	5.00	6.24	4.95	2	7.63	9.48	7.53
1	5.06	6.32	5.01	1	7.70	9.57	7.60
0	5.13	6.40	5 08	0	7 77	9 66	7 66
0 9909	5 19	6 47	5 14	0 9869	7 84	9 74	7 73
8	5 25	6 55	5 20	8	7 91	9 83	7 80
7	5 32	6 63	5 26	7	7 98	9 91	7 87
6	5 38	6 71	5 32	6	8 05	10 00	7 94
5	5 44	6 79	5 38	5	8 12	10 09	8 00
4	5 51	6 86	5 45	4	8 19	10 17	8 07
3	5 57	6 94	5 51	3	8 26	10 26	8 14
2	5 63	7 02	5 57	2	8 33	10 35	8 21
1	5 70	7 10	5 64	1	8 41	10 43	8 28
0	5 76	7 18	5 70	0	8 48	10 52	8 35
0 9899	5 83	7 26	5 76	0 9859	8 55	10 61	8 42
8	5 89	7 34	5 83	8	8.62	10.70	8.49
7	5.96	7.42	5.89	7	8.69	10.79	8.56
6	6.02	7.50	5.95	6	8.76	10.88	8.63
5	6.09	7.58	6.02	5	8.84	10.96	8.70
4	6.15	7.66	6.08	4	8.91	11.05	8.77
3	6.22	7.74	6.14	3	8.98	11.14	8.84
2	6.28	7.82	6.21	2	9.06	11.23	8.91
1	6.35	7.90	6.27	1	9.13	11.32	8.98
0	6.41	7.99	6.34	0	9.20	11.41	9.06
0.9889	6.48	8.07	6.40	0.9849	9.28	11.50	9.13
8	6.55	8.15	6.47	8	9.35	11.59	9.20
7	6.61	8.23	6.53	7	9.42	11.68	9.27
6	6.68	8.31	6.59	6	9.50	11.77	9.34
5	6.75	8.40	6.66	5	9.57	11.86	9.42
4	6.81	8.48	6.73	4	9.65	11.95	9.49
3	6.88	8.56	6.79	3	9.72	12 05	9.56
2	6.95	8.64	6.86	2	9.80	12.14	9.63
1	7.02	8.73	6.93	1	9.87	12.23	9.70
0	7.08	8.81	6.99	0	9.94	12.32	9.78

Segue TABELLA XVII.

Peso specifico a 15°/15°	Alcool per cento in peso	Alcool per cento in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Alcool per cento in peso	Alcool per cento in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³
0.9839	10.02	12.41	9.85	0.9799	13.16	16.24	12.89
8	10.10	12.50	9.92	8	13.25	16.34	12.97
7	10.17	12.59	9.99	7	13.33	16.44	13.05
6	10.25	12.69	10.07	6	13.41	16.54	13.13
5	10.32	12.78	10.14	5	13.49	16.64	13.20
4	10.40	12.88	10.22	4	13.57	16.74	13.28
3	10.48	12.97	10.29	3	13.66	16.84	13.36
2	10.55	13.06	10.36	2	13.74	16.94	13.44
1	10.63	13.16	10.44	1	13.82	17.04	13.52
0	10.71	13.25	10.52	0	13.90	17.14	13.60
0.9829	10.78	13 34	10 59	0 9789	13 98	17 24	13 68
8	10 86	13 44	10 66	8	14 07	17 34	13 76
7	10 94	13 53	10 74	7	14 15	17 44	13 84
6	11 01	13 63	10 81	6	14 23	17 54	13 92
5	11 09	13 72	10 89	5	14 32	17 64	14 00
4	11 17	13 82	10 96	4	14 40	17 74	14 08
3	11 25	13 91	11 04	3	14 48	17 84	14 15
2	11 33	14 01	11 12	2	14 56	17 94	14 23
1	11 40	14 10	11 19	1	14 65	18 04	14 31
0	11 48	14.20	11.27	0	14.73	18.14	14.39
0.9819	11.56	14.29	11.34	0.9779	14.81	18.24	14.47
8	11.64	14.39	11.42	8	14.90	18.34	14.55
7	11.72	14.48	11.49	7	14.98	18.44	14.63
6	11.80	14.58	11.57	6	15.06	18.54	14.71
5	11.88	14.68	11.65	5	15.15	18.64	14.79
4	11.96	14.77	11.72	4	15.23	18.74	14.87
3	12.04	14.87	11.80	3	15.31	18.84	14.95
2	12.12	14.97	11.88	2	15.40	18.94	15.03
1	12.20	15.07	11.96	1	15.48	19.04	15.11
0	12.28	15.16	12.03	0	15.56	19.14	15.19
0.9809	12.36	15.26	12.11	0.9769	15.65	19.24	15.27
8	12.44	15.36	12.19	8	15.73	19.34	15.35
7	12.52	15.46	12.27	7	15.81	19.44	15.43
6	12.60	15.55	12.34	6	15.90	19.55	15.51
5	12.68	15.65	12.42	5	15.98	19.65	15.59
4	12.76	15.75	12.50	4	16.06	19.75	15.67
3	12.84	15.85	12.58	3	16.15	19.85	15.75
2	12.92	15.95	12.65	2	16.23	19.95	15.83
1	13.00	16.04	12.73	1	16.32	20.05	15.91
0	13.08	16.14	12.81	0	16.40	20.15	15.99

Segue TABELLA XVII.

Peso specifico a 15°/15°	Alcool per cento in peso	Alcool per cento in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Alcool per cento in peso	Alcool per cento in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³
0.9759	16.48	20.25	16.07	0.9729	18.98	23.24	18.45
8	16.57	20.35	16.15	8	19.06	23.34	18.52
7	16.65	20.45	16.23	7	19.14	23.44	18.60
6	16.73	20.55	16.31	6	19.22	23.54	18.68
5	16.82	20.65	16.39	5	19.30	23.63	18.76
4	16.90	20.75	16.47	4	19.39	23.73	18.84
3	16.98	20.86	16.55	3	19.47	23.83	18.91
2	17.07	20.96	16.63	2	19.55	23.93	18.99
1	17.15	21.06	16.71	1	19.63	24.02	19.07
0	17.23	21.16	16.79	0	19.71	24.12	19.14
0.9749	17.32	21.26	16.87	0.9719	19.79	24.22	19.22
8	17.40	21.36	16.95	8	19.87	24.32	19.30
7	17.49	21.46	17.03	7	19.95	24.41	19.37
6	17.57	21.56	17.11	6	20.04	24.51	19.45
5	17.65	21.66	17.19	5	20.12	24.60	19.53
4	17.73	21.76	17.27	4	20.20	24.70	19.60
3	17.82	21.86	17.35	3	20.28	24.80	19.68
2	17.90	21.96	17.42	2	20.36	24.89	19.76
1	17.98	22.06	17.50	1	20.44	24.99	19.83
0	18.07	22.16	17.58	0	20.52	25.08	19.91
0.9739	18.15	22.26	17.66	0.9709	20.60	25.18	19.98
8	18.23	22.35	17.74	8	20.68	25.27	20.06
7	18.32	22.45	17.82	7	20.76	25.37	20.13
6	18.40	22.55	17.90	6	20.84	25.47	20.21
5	18.48	22.65	17.98	5	20.92	25.56	20.28
4	18.56	22.75	18.05	4	21.00	25.66	20.36
3	18.65	22.85	18.13	3	21.08	25.75	20.43
2	18.73	22.95	18.21	2	21.16	25.84	20.51
1	18.81	23.05	18.29	1	21.24	25.94	20.58
0	18.89	23.14	18.37	0	21.32	26.03	20.66

4. Determinazione dell'estratto.

L'estratto dei vini è il residuo fisso che si ottiene dopo l'evaporazione delle materie volatili (*Estratto totale*). Nei vini comuni i principali componenti dell'estratto sono la glicerina, il tannino, il bitartrato potassico, le sostanze coloranti e piccole quantità di zuccheri. Nei vini dolci, il cui estratto oltre i componenti suindicati, contiene quantità maggiori di zuccheri, l'estratto si calcola deducendo dal peso dell'estratto totale quello degli zuccheri contenuti (*Estratto senza zuccheri*).

I metodi per la determinazione dell'estratto sono due: quello indiretto e quello diretto, e si eseguiscono nel seguente modo:

1. Metodo indiretto. – Determinato il peso specifico del vino e quello del distillato alcoolico, come è stato detto ai n. 2 e 3 precedenti, ed indicati rispettivamente da p e p', si calcola il peso specifico (P) del vino, privato dell'alcool e riportato allo stesso volume, mediante l'espressione:

$$P = 1 + p - p'$$

quindi si cerca il valore dell'estratto per 100 cm.^{3} E, corrispondente al valore P così calcolato, nella tabella XVIII a pag. 190 e seguenti. (In questa tabella i valori P si trovano nelle finche intestate: Peso specifico, ecc., i valori E nelle finche corrispondenti intestate: Grammi di estratto, ecc.). Se questo valore E è uguale o superiore a 4, esso rappresenta senz'altro l'estratto in grammi per 100 cm.^{3} di vino (1). Se invece E è inferiore a 4, il risultato della determinazione indiretta va considerato soltanto come preliminare, e si procede alla determinazione diretta seguendo il n. 2.

Il metodo indiretto si segue specialmente per i vini dolci e liquorosi.

2. Metodo diretto. – Si distinguono due casi:

a) Se l'estratto indiretto E calcolato come si è detto di sopra, non supera 3, la determinazione diretta si fa evaporando 50 cm.^{3} di vino in una capsula di platino tarata, sopra un bagno-maria bollente avente un'apertura di 60 mm. di diametro. Questa capsula, a fondo piatto, dovrà avere 85 mm. di diametro. e 20 di altezza, con un peso di circa 20 gr. Allorchè il residuo è divenuto vischioso e poco scorrevole (ed a questo punto è necessario sorvegliare continuamente l'andamento dell'evaporazione), si asciuga esternamente la capsula con carta da filtro, e si pone in una piccola stufa ad acqua bollente, posandola sopra un treppiedi alto circa 1 cm. per due ore e mezza. Si lascia quindi raffreddare e si pesa; il peso dell'estratto moltiplicato per 20 dà l'estratto per litro.

b) Se l'estratto E calcolato indirettamente è compreo fra 3 e 4 si dovrà prendere mediante una pipetta un volume di vino tale che non dia più di gr. 1.5 di estratto, e lo si diluirà poi mediante acqua distillata fino al volume di 50 cm.^{3}. Il volume di vino da prendere a tal

(1) La tabella adottata per il calcolo dell'estratto è basata sulla densità delle soluzioni acquose di saccarosio, per cui l'estratto così calcolato è in realtà un valore convenzionale. Esistono altre tabelle fondate sulle densità delle soluzioni di mosti d'uva, ma data la varia proporzione in cui i componenti del mosto entrano a costituire l'estratto nei diversi tipi di vino, anche queste tabelle hanno soltanto un valore convenzionale.

TABELLA XVIII.

Calcolo dell'estratto totale.

Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³
1.0000	0.00	1.0040	1.03	1.0080	2.07	1.0120	3.10	1.0160	4.13
1	0.03	1	1.06	1	2.09	1	3.12	1	4.16
2	0.05	2	1.08	2	2.12	2	3.15	2	4.19
3	0.08	3	1.11	3	2.14	3	3.18	3	4.21
4	0.10	4	1.13	4	2.17	4	3.20	4	4.24
5	0.13	5	1.16	5	2.19	5	3.23	5	4.26
6	0.15	6	1.18	6	2.22	6	3.26	6	4.29
7	0.18	7	1.21	7	2.25	7	3.28	7	4.31
8	0.20	8	1.24	8	2.27	8	3.31	8	4.34
9	0.23	9	1.26	9	2.30	9	3.33	9	4.37
1.0010	0.26	1.0050	1.29	1.0090	2.32	1.0130	3.36	1.0170	4.39
1	0.28	1	1.32	1	2.35	1	3.38	1	4.42
2	0.31	2	1.34	2	2.38	2	3.41	2	4.44
3	0.34	3	1.37	3	2.40	3	3.43	3	4.47
4	0.36	4	1.39	4	2.43	4	3.46	4	4.50
5	0.39	5	1.42	5	2.45	5	3.49	5	4.52
6	0.41	6	1.45	6	2.48	6	3.51	6	4.55
7	0.44	7	1.47	7	2.50	7	3.54	7	4.57
8	0.46	8	1.50	8	2.53	8	3.56	8	4.60
9	0.49	9	1.52	9	2.56	9	3.59	9	4.63
1.0020	0.52	1.0060	1.55	1.0100	2.58	1.0140	3.62	1.0180	4.65
1	0.54	1	1.57	1	2.61	1	3.64	1	4.68
2	0.57	2	1.60	2	2.63	2	3.67	2	4.70
3	0.59	3	1.63	3	2.66	3	3.69	3	4.73
4	0.62	4	1.65	4	2.69	4	3.72	4	4.75
5	0.64	5	1.68	5	2.71	5	3.75	5	4.78
6	0.67	6	1.70	6	2.74	6	3.77	6	4.81
7	0.69	7	1.73	7	2.76	7	3.80	7	4.83
8	0.72	8	1.76	8	2.79	8	3.82	8	4.86
9	0.75	9	1.78	9	2.82	9	3.85	9	4.88
1.0030	0.77	1.0070	1.81	1.0110	2.84	1.0150	3.87	1.0190	4.91
1	0.80	1	1.83	1	2.87	1	3.90	1	4.94
2	0.82	2	1.86	2	2.89	2	3.93	2	4.96
3	0.85	3	1.88	3	2.92	3	3.95	3	4.99
4	0.87	4	1.91	4	2.94	4	3.98	4	5.01
5	0.90	5	1.94	5	2.97	5	4.00	5	5.04
6	0.93	6	1.96	6	3.00	6	4.03	6	5.06
7	0.95	7	1.99	7	3.02	7	4.06	7	5.09
8	0.98	8	2.01	8	3.05	8	4.08	8	5.11
9	1.00	9	2.04	9	3.07	9	4.11	9	5.14

Segue TABELLA XVIII.

Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³
1.0200	5.17	1.0240	6.20	1.0280	7.24	1.0320	8.27	1.0360	9.31
1	5.19	1	6.23	1	7.26	1	8.30	1	9.34
2	5.22	2	6.25	2	7.29	2	8.33	2	9.36
3	5.25	3	6.28	3	7.32	3	8.35	3	9.39
4	5.27	4	6.31	4	7.34	4	8.38	4	9.42
5	5.30	5	6.33	5	7.37	5	8.40	5	9.44
6	5.32	6	6.36	6	7.39	6	8.43	6	9.47
7	5.35	7	6.38	7	7.42	7	8.46	7	9.49
8	5.38	8	6.41	8	7.45	8	8.48	8	9.52
9	5.40	9	6.44	9	7.47	9	8.51	9	9.55
1.0210	5.43	1.0250	6.46	1.0290	7.50	1.0330	8.53	1.0370	9.57
1	5.45	1	6.49	1	7.52	1	8.56	1	9.60
2	5.48	2	6.51	2	7.55	2	8.59	2	9.62
3	5.51	3	6.54	3	7.58	3	8.61	3	9.65
4	5.53	4	6.56	4	7.60	4	8.64	4	9.68
5	5.56	5	6.59	5	7.63	5	8.66	5	9.70
6	5.58	6	6.62	6	7.65	6	8.69	6	9.73
7	5.61	7	6.64	7	7.68	7	8.72	7	9.75
8	5.64	8	6.67	8	7.70	8	8.74	8	9.78
9	5.66	9	6.70	9	7.73	9	8.77	9	9.80
1.0220	5.69	1.0260	6.72	1.0300	7.76	1.0340	8.79	1.0380	9.83
1	5.71	1	6.75	1	7.78	1	8.82	1	9.86
2	5.74	2	6.77	2	7.81	2	8.85	2	9.88
3	5.77	3	6.80	3	7.83	3	8.87	3	9.91
4	5.79	4	6.82	4	7.86	4	8.90	4	9.93
5	5.82	5	6.85	5	7.89	5	8.92	5	9.96
6	5.84	6	6.88	6	7.91	6	8.95	6	9.99
7	5.87	7	6.90	7	7.94	7	8.97	7	10.01
8	5.89	8	6.93	8	7.97	8	9.00	8	10.04
9	5.92	9	6.95	9	7.99	9	9.03	9	10.06
1.0230	5.94	1.0270	6.98	1.0310	8.02	1.0350	9.05	1.0390	10.09
1	5.97	1	7.01	1	8.04	1	9.08	1	10.11
2	6.00	2	7.03	2	8.07	2	9.10	2	10.14
3	6.02	3	7.06	3	8.09	3	9.13	3	10.17
4	6.05	4	7.08	4	8.12	4	9.16	4	10.19
5	6.07	5	7.11	5	8.14	5	9.18	5	10.22
6	6.10	6	7.13	6	8.17	6	9.21	6	10.25
7	6.12	7	7.16	7	8.20	7	9.23	7	10.27
8	6.15	8	7.19	8	8.22	8	9.26	8	10.30
9	6.18	9	7.21	9	8.25	9	9.29	9	10.32

Segue TABELLA XVIII.

Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³
1.0400	10.35	1.0440	11.39	1.0480	12.43	1.0520	13.47	1.0560	1451
1	10.37	1	11.42	1	12.45	1	13.49	1	14.54
2	10.40	2	11.44	2	12.48	2	13.52	2	14.56
3	10.43	3	11.47	3	12.51	3	13.55	3	14.59
4	10.45	4	11.49	4	12.53	4	13.57	4	14.61
5	10.48	5	11.52	5	12.56	5	13.60	5	14.64
6	10.51	6	11.55	6	12.58	6	13.62	6	14.67
7	10.53	7	11.57	7	12.61	7	13.65	7	14.69
8	10.56	8	11.60	8	12.64	8	13.68	8	14.72
9	10.58	9	11.62	9	12.66	9	13.70	9	14.74
1.0410	10.61	1.0450	11.65	1.0490	12.69	1.0530	13.73	1.0570	14.77
1	10.63	1	11.68	1	12.71	1	13.75	1	14.80
2	10.66	2	11.70	2	12.74	2	13.78	2	14.82
3	10.69	3	11.73	3	12.77	3	13.80	3	14.85
4	10.71	4	11.75	4	12.79	4	13.83	4	14.87
5	10.74	5	11.78	5	12.82	5	13.86	5	14.90
6	10.76	6	11.81	6	12.84	6	13.89	6	14.93
7	10.79	7	11.83	7	12.87	7	13.91	7	14.95
8	10.82	8	11.86	8	12.90	8	13.94	8	14.98
9	10.84	9	11.88	9	12.92	9	13.96	9	15.00
1.0420	10.87	1.0460	11.91	1.0500	12.95	1.0540	13.99	1.0580	15.03
1	10.90	1	11.94	1	12.97	1	14.01	1	15.06
2	10.92	2	11.96	2	13.00	2	14.04	2	15.08
3	10.95	3	11.99	3	13.03	3	14.07	3	15.11
4	10.97	4	12.01	4	13.05	4	14.09	4	15.14
5	11.00	5	12.04	5	13.08	5	14.12	5	15.16
6	11.03	6	12.06	6	13.10	6	14.14	6	15.19
7	11.05	7	12.09	7	13.13	7	14.17	7	15.22
8	11.08	8	12.12	8	13.15	8	14.20	8	15.24
9	11.10	9	12.14	9	13.18	9	14.22	9	15.27
1.0430	11.13	1.0470	12.17	1.0510	13.21	1.0550	14.25	1.0590	15.29
1	11.15	1	12.19	1	13.23	1	14.28	1	15.32
2	11.18	2	12.22	2	13.26	2	14.30	2	15.35
3	11.21	3	12.25	3	13.29	3	14.33	3	15.37
4	11.23	4	12.27	4	13.31	4	14.35	4	15.40
5	11.26	5	12.30	5	13.34	5	14.38	5	15.42
6	11.28	6	12.32	6	13.36	6	14.41	6	15.45
7	11.31	7	12.35	7	13.39	7	14.43	7	15.48
8	11.34	8	12.38	8	13.42	8	14.46	8	15.50
9	11.36	9	12.40	9	13.44	9	14.48	9	15.53

Segue TABELLA XVIII.

Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³
1 0600	15.55	1.0640	16.60	1.0680	17.64	1.0720	18.69	1.0760	19.73
1	15.58	1	16.62	1	17.67	1	18.71	1	19.76
2	15.61	2	16.65	2	17.69	2	18.74	2	19.79
3	15.63	3	16.68	3	17.72	3	18.76	3	19.81
4	15.66	4	16.70	4	17.75	4	18.79	4	19.84
5	15.68	5	16.73	5	17.77	5	18.82	5	19.86
6	15.71	6	16.75	6	17.80	6	18.84	6	19.89
7	15.74	7	16.78	7	17.83	7	18.87	7	19.92
8	15.76	8	16.80	8	17.85	8	18.90	8	19.94
9	15.79	9	16.83	9	17.88	9	18.92	9	19.97
1 0610	15.81	1.0650	16.86	1.0690	17.90	1.0730	18.95	1.0770	20.00
1	15.84	1	16.88	1	17.93	1	18.97	1	20.02
2	15.87	2	16.91	2	17.95	2	19.00	2	20.05
3	15.89	3	16.94	3	17.98	3	19.03	3	20.07
4	15.92	4	16.96	4	18.01	4	19.05	4	20.10
5	15.94	5	16.99	5	18.03	5	19.08	5	20.12
6	15.97	6	17.01	6	18.06	6	19.10	6	20.15
7	16.00	7	17.04	7	18.08	7	19.13	7	20 18
8	16.02	8	17.07	8	18.11	8	19.16	8	20.20
9	16.04	.9	17.09	9	18.14	9	19.18	9	20.23
1.0620	16.07	1.0660	17.12	1.0700	18.16	1.0740	19.21	1.0780	20.26
1	16.10	1	17.14	1	18.19	1	19.23	1	20.28
2	16.13	2	17.17	2	18.22	2	19.26	2	20.31
3	16.15	3	17.20	3	18.24	3	19.29	3	20.34
4	16 18	4	17.22	4	18.27	4	19.31	4	20.36
5	16.21	5	17.25	5	18.30	5	19.34	5	29.39
6	16.23	6	17.27	6	18.32	6	19.37	6	20.41
7	16.26	7	17.30	7	18.35	7	19.39	7	20.44
8	16.28	8	17.33	8	18.37	8	19.42	8	20.47
9	16.31	9	17.35	9	18.40	9	19.44	9	20.49
1.0630	16.33	1.0670	17.38	1.0710	18.43	1.0750	19.47	1.0790	20.52
1	16.36	1	17.41	1	18.45	1	19.50	1	20.55
2	16.39	2	17.43	2	18.48	2	19.52	2	20.57
3	16.41	3	17.46	3	18.50	3	19.55	3	20.60
4	16.44	4	17.48	4	18.53	4	19.58	4	20.62
5	16.47	5	17.51	5	18.56	5	19.60	5	20 65
6	16.49	6	17.54	6	18.58	6	19.63	6	20.68
7	16.52	7	17.56	7	18.61	7	19.65	7	20.70
8	16.54	8	17.59	8	18.63	8	19.68	8	20.73
9	16.57	9	17.62	9	18.66	9	19.71	9	20.75

Segue TABELLA XVIII.

Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³
1.0800	20.78	1.0840	21.83	1.0880	22.88	1.0920	23.93	1.0960	24.99
1	20.81	1	21.86	1	22.91	1	23.96	1	25.01
2	20.83	2	21.88	2	22.93	2	23.99	2	25.04
3	20.86	3	21.91	3	22.96	3	24.01	3	25.07
4	20.89	4	21.94	4	22.99	4	24.04	4	25.09
5	20.91	5	21.96	5	23.01	5	24.07	5	25.12
6	20.94	6	21.99	6	23.04	6	24.09	6	25.14
7	20.96	7	22.02	7	23.07	7	24.12	7	25.17
8	20.99	8	22.04	8	23.09	8	24.14	8	25.20
9	21.02	9	22.07	9	23.12	9	24.17	9	25.22
1.0810	21.04	1.0850	22.09	1.0890	23.14	1.0930	24.20	1.0970	25.25
1	21.07	1	22.12	1	23.17	1	24 22	1	25.28
2	21.10	2	22.15	2	23.20	2	24.25	2	25.30
3	21.12	3	22.17	3	23.22	3	24.27	3	25.33
4	21.15	4	22.20	4	23.25	4	24.30	4	25.36
5	21.17	5	22.22	5	23.28	5	24.33	5	25.38
6	21.20	6	22.25	6	23.30	6	24.35	6	25.41
7	21.23	7	22.28	7	23.33	7	24.38	7	25.43
8	21.25	8	22.30	8	23.35	8	24.41	8	25.46
9	21.28	9	22.33	9	23.38	9	24.43	9	25.49
1.0820	21.31	1.0860	22.36	1.0900	23.41	1.0940	24.46	1.0980	25.51
1	21.33	1	22.38	1	23.43	1	24.49	1	25.54
2	21.36	2	22.41	2	23.46	2	24.51	2	25.56
3	21.38	3	22.43	3	23.49	3	24.54	3	25.59
4	21.41	4	22.46	4	23.51	4	24.57	4	25.62
5	21.44	5	22.49	5	23.54	5	24.59	5	25.64
6	21.46	6	22.51	6	23.57	6	24.62	6	25.67
7	21.49	7	22.54	7	23.59	7	24.64	7	25.70
8	21.52	8	22.57	8	23.62	8	24.67	8	25.72
9	21.54	9	22.59	9	23.65	9	24.70	9	25.75
1 0830	21.57	1.0870	22.62	1.0910	23.67	1.0950	24.72	1.0990	25.78
1	21.59	1	22.65	1	23.70	1	24.75	1	25.80
2	21.62	2	22.67	2	23.72	2	24.78	2	25.83
3	21.65	3	22.70	3	23.75	3	24.80	3	25.85
4	21.67	4	22.72	4	23.77	4	24.82	4	25.88
5	21.70	5	22.75	5	23.80	5	24.85	5	25.91
6	21.73	6	22.78	6	23.83	6	24.88	6	25.93
7	21.75	7	22.80	7	23.85	7	24.91	7	25.96
8	21.78	8	22.83	8	23.88	8	24.93	8	25.99
9	21.80	9	22.86	9	23.91	9	24.96	9	26.01

Segue TABELLA XVIII.

Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Grammi di estratto in 100 cm.³
1.1000	26.04	1.1030	26.83	1.1060	27.62	1.1090	28.41	1.1120	29.20
1	26.06	1	26.85	1	27.65	1	28.43	1	29.23
2	26.09	2	26.88	2	27.67	2	28.46	2	29.25
3	26.12	3	26.91	3	27.70	3	28.49	3	29.28
4	26.14	4	26.93	4	27.72	4	28.51	4	29.31
5	26.17	5	26.96	5	27.75	5	28.54	5	29.33
6	26.20	6	26.99	6	27.78	6	28.57	6	29.36
7	26.22	7	27.01	7	27.80	7	28.59	7	29.39
8	26.25	8	27.04	8	27.83	8	28.62	8	29.41
9	26.27	9	27.07	9	27.86	9	28.65	9	29.44
1.1010	26.30	1.1040	27.09	1.1070	27.88	1.1100	28.67	1.1130	29.47
1	26.33	1	27.12	1	27.91	1	28.70	1	29.49
2	26.35	2	27.15	2	27.93	2	28.73	2	29.52
3	26.38	3	27.17	3	27.96	3	28.75	3	29.54
4	26.41	4	27.20	4	27.99	4	28.78	4	29.57
5	26.43	5	27.22	5	28.01	5	28.81	5	29.60
6	26.46	6	27.25	6	28.04	6	28.83	6	29.62
7	26.49	7	27.27	7	28.07	7	28.86	7	29.65
8	26.51	8	27.30	8	28.09	8	28.88	8	29.68
9	26.54	9	27.33	9	28.12	9	28.91	9	29.70
1.1020	26.56	1.1050	27.35	1.1080	28.15	1.1110	28.94	1.1140	29.73
1	26.59	1	27.38	1	28.17	1	28.96	1	29.76
2	26.62	2	27.41	2	28.20	2	28.99	2	29.78
3	26.64	3	27.43	3	28.22	3	29.02	3	29.81
4	26.67	4	27.46	4	28.25	4	29.04	4	29.83
5	26.70	5	27.49	5	28.28	5	29.07	5	29.86
6	26.72	6	27.51	6	28.30	6	29.09	6	29.89
7	26.75	7	27.54	7	28.33	7	29.12	7	29.91
8	26.78	8	27.57	8	28.36	8	29.15	8	29.94
9	26.80	9	27.56	9	23.38	9	29.17	9	29.96

uopo si troverà dividendo 150 per il valore di *E* trovato nella tabella. Il vino, diluito nel modo anzidetto, si evapora in capsula tarata procedendo nel modo sopradescritto, e dal peso dell'estratto trovato, si calcola l'estratto per litro di vino mediante una proporzione.

Questo procedimento è prescritto dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. C.* (1905).

La determinazione dell'estratto col metodo diretto richiede una attenta ed esatta esecuzione del metodo indicato, onde ottenere, nei varî saggi, dei valori comparabili fra loro. Talune delle sostanze che compongono l'estratto del vino, oltre ad alterarsi per azione del calore, hanno, come ad esempio la glicerina, una notevole tensione di vapore, per cui a seconda della durata e delle condizioni dell'evaporazione, possono essere più o meno

eliminate. Quindi oltre la scrupolosa osservanza della forma e dimensioni della capsula, della superficie di riscaldamento, e della quantità di vino da usare, si consiglia di adottare, per completare l'essiccamento dell'estratto, una stufa ad acqua i di cui compartimenti abbiano nello spazio interno le dimensioni di 10 cm. di lunghezza e profondità per 5 cm. di altezza, con uno sportello di chiusura avente due serie di fori di 2 mm. di diametro per il passaggio dell'aria e dei vapori.

Osservando esattamente le prescrizioni descritte, si ottengono risultati soddisfacenti. poichè la differenza fra due determinazioni non è superiore a gr. 0.03–0.04 (gr. 0.6–0.8 per litro). In generale, il valore dell'estratto determinato direttamente è alquanto inferiore a quello calcolato col metodo indiretto. Per i vini comuni questa differenza si aggira fra gr. 0.8–1.0 per litro.

5. Determinazione delle ceneri.

Le ceneri del vino contengono principalmente sali di potassio, magnesio, calcio, sodio, alluminio e ferro, degli acidi carbonico, fosforico, solforico, cloridrico e silicico. Esse si determinano mediante uno dei seguenti procedimenti:

a) Se si è determinato l'estratto direttamente si adopera l'estratto secco ottenuto, altrimenti si evaporano a secco in capsula di platino 50 cm.^{3} di vino, e si incenerisce il residuo. A questo scopo, detto residuo si carbonizza dapprima con molta precauzione mediante una piccolissima fiamma, e si porta poi la capsula nel forno di una piccola muffola fredda, che si scalda gradatamente sino ad un incipiente rosso scuro. Devesi osservare di non oltrepassare questa temperatura, onde evitare la fusione delle ceneri e le conseguenti eventuali perdite per volatilizzazione. In genere è facile bruciare completamente il carbone, tuttavia se l'incenerimento non si effettuasse facilmente, non bisognerà aumentare la temperatura della muffola, ma basterà, dopo avere lasciato raffreddare la capsula, umettare il residuo carbonioso con poca acqua, portare quindi bene a secco, e scaldare di nuovo al rosso appena nascente, e ripetere ove occorra il trattamento.

Ad incenerimento completo si lascia raffreddare la capsula in essiccatore, e si pesa rapidamente. Dal peso di ceneri ottenuto, si calcola quello spettante ad un litro di vino.

b) Se il vino contiene una quantità di estratto secco per litro non superiore a 30 gr. può utilizzarsi l'estratto ottenuto direttamente; per i vini con una quantità di estratto maggiore si evaporano 50 cm.^{3} del vino originario, e sull'estratto si determina le ceneri.

In ogni caso la capsula con l'estratto si pone su un foglio di amianto e con piccola fiamma si comincia il disseccamento dell'estratto evitando perdite. Completato l'essiccamento sul cartone di amianto, si pone la capsula direttamente sulla fiamma, si carbonizza l'estratto, si estrae con acqua, filtrando l'estratto acquoso per piccolo filtro senza

cenere, si brucia tutto il carbone, quindi nella stessa capsula si aggiunge l'estratto acquoso insieme al filtro.

Si evapora a bagno maria fino a secco, si dissecca a bagno di amianto o in bagno ad aria, si calcina con precauzione al rosso scuro, si fa raffreddare, si riprende la cenere con qualche goccia di una soluzione satura di carbonato ammonico, si porta di nuovo a secco, si calcina ancora al rosso scuro, si fa raffreddare in essiccatore e si pesa.

Quest'ultimo procedimento è quello prescritto dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905).

6. Determinazione dell'alcalinità totale delle ceneri.

È dovuta principalmente al carbonato di potassio formatosi per la calcinazione del bitartrato di potassio.

Le ceneri ottenute nella precedente determinazione, si riprendono con poca acqua bollente, e si trasportano completamente in un piccolo matraccio. Si aggiungono due gocce di fenolftaleina e 50 cm.^{3} di acido cloridrico 1/10 *N*, si scalda sino ad incipiente ebollizione, e si mantiene tale temperatura per 3–5 minuti agitando frequentemente. Si lascia raffreddare e si titola l'eccesso di acido mediante idrato sodico 1/10 *N*.

La differenza fra 50 ed il numero di cm.^{3} di idrato sodico adoperati, rappresenta i cm.^{3} 1/10 *N* di acido cloridrico necessarî per neutralizzare l'alcalinità delle ceneri. Questa differenza così ottenuta divisa per 10 e riportata ad un litro di vino dà l'alcalinità delle ceneri di 1 litro di vino espressa in cm.^{3} di alcali normale. Avendo p. es. adoperato 50 cm.^{3} di vino basta moltiplicare la differenza suindicata per 2. Volendo esprimere l'alcalinità in carbonato potassico per litro si moltiplica i cm.^{3} di alcali per 0.069.

Questo procedimento è prescritto dai *Met. uff. dei Lab. del Ministero di A. I. e C.* (1905).

I valori ottenuti con il procedimento descritto non rappresentano esattamente l'alcalinità in carbonato potassico, ma sono alquanto minori. Ciò a causa dell'azione che l'acido fosforico, presente nei vini allo stato di fosfato primario, esercita, durante l'incenerimento, sui carbonati alcalini. È stato quindi proposto (1) di procedere alla determinazione dell'alcalinità delle ceneri, dopo averne eliminato per precipitazione l'acido fosforico. Questo procedimento non è però ancora seguito nella pratica, ed i dati bibliografici che si hanno si riferiscono, nella pluralità dei casi, al metodo sopradescritto.

7. Determinazione dell'acidità.

L'acidità del vino è dovuta ad acidi organici, alcuni dei quali sono fissi, come il tartarico, il malico, il succinico; altri come l'acetico, ed

(1) FARNSTEINER: *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 1907, 13, pag. 305; 1908, 16, pag. 629.

inoltre il formico, il butirrico, il propionico, che si riscontrano in minime proporzioni, sono volatili; l'acido carbonico non va compreso nell'acidità del vino.

L'acidità del vino si distingue in *acidità totale, acidità volatile,* ed *acidità fissa,* la quale rappresenta la differenza fra le prime due; esse si determinano nei seguenti modi (1):

1. Acidità totale. – Si agitano 25 cm.^{3} di vino per scacciare l'anidride carbonica eventualmente presente (per i vini frizzanti è necessario un leggero riscaldamento del vino a b. m.) e si titolano quindi con potassa caustica quartinormale, saggiando alla tocca con una carta di tornasole molto sensibile. Ogni prova di tocca deve compiersi sopra la carta di tornasole asciutta. Il numero dei centimetri cubi di potassa impiegati si moltiplica per 0.750 per avere l'acidità totale, calcolata in acido tartarico per litro di vino; per esprimerla in acido solforico, si moltiplica per 0.49.

Questo procedimento è prescritto dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905).

2. Acidità volatile. – Questa determinazione si fa distillando il vino in corrente di vapore, e dosando l'acidità del distillato, secondo le seguenti norme:

Si misurano 50 cm.^{3} di vino (o 25 cm.^{3} se il vino è inacidito e sa di spunto), che si diluiscono con uguale volume di acqua in un palloncino a fondo rotondo di circa 250 cm.^{3} di capacità e che si chiude con un tappo di caucciù a due fori.

In un foro si introduce un tubo di vetro di circa 4 mm. di diametro, tirato nella parte inferiore ad 1 mm. di diametro, e che arrivi ad immergersi nel liquido, sino quasi al fondo del palloncino. Questo tubo si congiunge con un generatore di vapore, che si può comodamente sostituire con un pallone munito di tubi di sicurezza, contenente almeno un litro di acqua.

(1) Recentemente si è introdotto un nuovo criterio per considerare l'acidità dei vini, mettendola cioè in relazione alla quantità o concentrazione degli joni *H* liberi che essi contengono. Come è noto, la quantità di questi joni dipende dalla natura degli acidi, i quali sono tanto più forti quanto più sono capaci di dissociarsi, quando siano portati in soluzione. Per la determinazione di tale concentrazione di joni *H* nel vino, o *Energia acida,* il metodo maggiormente sperimentato oggigiorno, è basato sulla velocità di inversione del saccarosio per opera degli acidi del vino stesso. Essa si compie alla temperatura di 76°, ottenuta con un bagno di tetracloruro di carbonio bollente, e dopo aver distrutto l'invertina. Il vino, nel quale si discioglie una data quantità di saccarosio, si porta alla temperatura accennata, e dalla quantità di saccarosio che viene invertito in un dato tempo, se ne calcola una costante d'inversione, la quale rappresenta l'energia acida del vino. Finora, i dati che si hanno sopra questa determinazione sono limitati a pochi vini, per cui non è possibile ancora dedurne qualche nozione di carattere generale. Per più ampie cognizioni, in proposito si vedano le pubblicazioni speciali. QUARTAROLI: *Staz. Sper. agr. It.*, 1910, pag. 87; 1912, pag. 90; DUTOIT e DUBOUX: *Analyse des vins par volumetrie physico-chimique*, Lausanne, 1912; PARIS: *Loco citato* in nota a pag. 180; MENSIO e GARINO: *Ann. d. R. Acc. d'agric. di Torino*, Vol. LVI.

Nel secondo foro si fa passare un altro tubo, munito di bolla di sicurezza, che si collega con un refrigerante, il quale immette in un matraccio di circa 300 cm.^{3}, munito di un segno al volume di 200 cm.^{3}.

Si comincia a distillare il vino senza corrente di vapore, sino ad averne ridotto il volume a 25 cm.^{3}; a questo punto si immette la corrente di vapore (che non deve avere troppa tensione, al fine di evitare proiezioni del liquido) e si regola la distillazione in modo che il volume del liquido del palloncino, si mantenga sensibilmente di 25 cm.^{3}. Si arresta la distillazione quando si sono ottenuti 200 cm. di distillato' per il che occorrono circa 45 minuti.

Il distillato si titola con una soluzione alcalina decinormale, usando come indicatore la fenolftaleina (1).

L'acidità volatile si esprime in grammi di acido acetico per litro, moltiplicando per 0.120 il numero di cm.^{3} di soluzione alcalina decinormale richiesti per la neutralizzazione del distillato di 50 cm.^{3} di vino, o per 0.240 se si è partiti da 25 cm.^{3}.

I Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C. prescrivono per questa determinazione un metodo simile a quello descritto, però la distillazione viene protratta sino a quando il distillato non presenta più reazione acida. Non restando precisato sufficientemente il termine dell'operazione, i risultati sono spesso discordanti.

3. Acidità fissa. – Questa si determina per differenza. A tal uopo si moltiplica l'acidità volatile per 1.25, per rapportarla ad acido tartarico, e si sottrae il numero così trovato dalla acidità totale calcolata come è stato indicato precedentemente in 1; la differenza esprimerà l'acidità fissa in acido tartarico per litro di vino.

L'acidità di un vino sta in una certa relazione con il suo grado alcoolico, e precisamente essa è tanto più debole, quanto maggiore è la quantità di alcool del vino. Sopra questa constatazione, provata dall'esperienza, su vini francesi, sono state stabilite, da Halphen e Gautier delle regole o norme dirette a scoprire un eventuale *annacquamento* del vino. Il modo di applicare queste regole è esposto in seguito; circa però le deduzioni che derivano dalla loro applicazione ai vini italiani, si osserva che esse non possono avere il valore di un giudizio decisivo, ma devono essere semplicemente riguardate come delle indicazioni, specialmente se si deve giudicare vini di ignota provenienza.

Queste regole o norme sono le seguenti:

a) Regola di Halphen (Rapporto acidità: alcool).

Per applicare questa regola si determinano il grado alcoolico (in volume) e l'acidità fissa del vino. A questa ultima, espressa in acido solforico, e per litro, si aggiunge la costante 0.7 (che corrisponde al valore massimo dell'acidità volatile nei vini comuni normali), e la somma ottenuta viene divisa per il grado alcoolico; il quoziente che ne risulta rappresenta il rapporto cercato.

(1) La neutralizzazione è raggiunta esattamente quando una goccia dell'alcali dà una colorazione nettamente rosa che persiste qualche istante. Questa colorazione scompare dopo qualche tempo per la saponificazione degli eteri del vino passati nel distillato.

Questo rapporto viene confrontato con quello stabilito da Halphen, in base a dati sperimentali, e relativo al vino della stessa gradazione alcoolica di quello in esame. I valori di questi rapporti fra l'acidità e l'alcool stabiliti da Halphen per i diversi vini, in relazione al loro grado alcoolico, furono da lui esposti mediante diagrammi, i quali possono essere rappresentati nel loro complesso dalla seguente espressione

$$x = 1.160 - 0.07\,y$$

dove y è il grado alcoolico del vino.

Dal confronto fatto, se il rapporto trovato nel vino è inferiore a quello calcolato secondo la suddetta espressione, sostituendo ad y il valore del grado alcoolico del vino, il vino stesso sarebbe sospetto di annacquamento.

Possetto ed Issoglio occupandosi dell'*applicazione di questa regola ai vini italiani*, avrebbero stabilito in base a dati sperimentali il valore del rapporto esistente fra l'acidità e l'alcool, raccogliendo i risultati ottenuti nella seguente tabella.

Rapporto calcolato fra l'acidità e l'alcool.

Grado alcoolico del vino	Frazioni di grado alcoolico del vino									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	0.110	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	0 180	0.173	0.166	0.159	0.152	0.145	0.138	0.131	0.124	0.117
13	0.250	0.243	0.236	0.229	0.222	0.215	0.208	0.201	0.194	0.187
12	0.320	0.313	0.306	0.299	0.292	0.285	0.278	0.271	0.264	0.257
11	0.390	0.383	0.376	0.369	0.362	0.355	0.348	0.341	0.334	0.327
10	0.460	0.453	0.446	0.439	0.432	0.425	0.418	0.411	0.404	0.397
9	0.530	0.523	0.516	0.509	0.502	0.495	0.488	0.481	0.474	0.467
8	0 600	0 593	0 586	0 579	0 572	0.565	0.558	0.551	0.544	0.537
7	0.670	0.663	0.656	0.649	0.642	0.635	0.628	0.621	0.614	0.607
6	0.740	0.733	0.726	0.719	0.712	0.705	0.698	0.691	0.684	0.677
5	0.810	0.803	0.796	0.789	0.782	0.775	0.768	0.761	0.754	0.747
4	0.880	0.873	0.866	0.859	0.852	0.845	0.838	0.831	0.824	0.817
3	0.950	0.943	0.936	0.929	0.922	0.915	0.908	0.901	0.894	0.887

Per adoperare questa tabella si calcola, come è stato sopra indicato, il rapporto fra l'acidità e l'alcool del vino in esame, e quindi si cerca nella tabella quale sarebbe il rapporto stabilito per il vino avente lo stesso grado alcoolico. Il valore di questo rapporto si trova nell'intersezione della linea corrispondente alle unità del grado alcoolico, e della colonna corrispondente ai decimi del medesimo. Se il valore del rapporto trovato nel vino è superiore a quello indicato nella tabella, il vino sarebbe normale, se invece è inferiore il vino sarebbe sospetto di annacquamento. Questo sospetto sarà tanto più fondato quanto più il rapporto trovato sarà inferiore a quello indicato nella tabella, e particolarmente, i due autori citati ritengono che l'annacquamento sarebbe accertato quando questa differenza in meno è di 0.100 od al massimo di 0.120 (1).

(1) In alcune plaghe dell'Emilia e della pianura Toscana si producono dei vini i quali possiedono, come risulta da pubblicazioni del Ministero di A. I. e C. (*I vini italiani*, Fasc. VI, Emilia; Fasc. VII, Toscana; Roma, 1914), oltre che una bassa gradazione alcoolica, una debole quantità di acii; PRATOLONGO poi (*Staz. Sper. Agr. Ital.*, Vol. L, pag. 315) e SCURTI, ROLANDO (*Ann. Chim. Appl.*, Vol. VIII, pag. 77) studiando l'applicazione di queste regole hanno riscontrato che di fronte ad esse, molti vini genuini possono apparire annacquati, mentre risultano genuini altri malgrado un annacquamento del 20%. Quindi l'applicazione delle regole accennate ha bisogno di ulteriori indagini.

ESEMPI: 1° Un vino ha un grado alcoolico di 10, ed una acidità fissa per litro espressa in acido solforico di 3.96; aggiungendo a questa acidità il valore 0.7, si ottiene 4.66, che diviso per 10 dà un rapporto di 0.466. Il rapporto indicato nella tabella per il vino avente un grado alcoolico di 10, è 0.460. Essendo ora il rapporto trovato nel vino (0.466) alquanto superiore a quello stabilito (0.460) per il vino avente la stessa gradazione alcoolica, il vino in esame sarebbe da ritenersi normale.

2° Un altro vino ha invece un grado alcoolico di 9, ed una acidità fissa per litro, espressa in acido solforico di 3.35. Sommando il valore 0.7 all'acidità fissa si ottiene 4.05 che divisa per 9 dà un rapporto di 0.472. Cercando nella tabella il valore del rapporto stabilito per il vino avente un grado alcoolico di 9, si riscontra che esso è di 0.530, e cioè superiore a quello riscontrato nel vino (0.472); ne consegue quindi che questo sarebbe sospetto di annacquamento.

3° Infine un altro vino ancora ha un grado alcoolico di 8 ed un'acidità fissa solforica per litro di 2.98. Sommando all'acidità fissa il valore 0.7 si ottiene 3.68 che diviso per 8 dà un rapporto di 0.460. Cercando nella tabella il valore del rapporto stabilito per un vino di 8 gradi di alcool, si riscontra che esso è di 0.600, e quindi superiore a quello riscontrato nel vino (0.460); inoltre essendo la differenza in meno fra il rapporto posseduto dal vino e quello indicato nella tabella di 0.140, superiore cioè anche alla massima tolleranza accordata (0.120) il vino sarebbe da ritenersi come annacquato.

b) *Regola di Gautier* (somma alcool + acidità).

Per applicare questa regola si fa la somma dell'alcool totale (1) contenuto in 100 cm.^{3} di vino con l'acidità fissa, per litro ed espressa in acido solforico, più un decimo dell'acidità volatile, anch'essa per litro ed espressa in acido solforico.

Da questa somma si dovranno eventualmente sottrarre:

1. La quantità di acidi estranei che risultassero aggiunti al vino, ed espressi in acido solforico, per litro.

2. La quantità di alcool che si presume provenire da una alcoolizzazione del vino calcolata come verrà detto in seguito (*V.* Determinazione della glicerina).

3. Il valore 0.20 per ogni grammo di solfato di potassio eccedente i due grammi.

Secondo Gautier, il valore della somma alcool + acidità varierebbe fra un minmi di 13 ed un massimo di 17, cosicchè ogni qualvolta essa è inferiore a 12.5, si avrebbe indizio di un'aggiunta di acqua.

ESEMPI: 1° Un vino comune asciutto ha un grado alcoolico di 10, ed una somma dell'acidità totale più un decimo di quella volatile per litro ed in acido solforico di 4.20. La somma alcool più acidità è di 14.20 cioè superiore a 12.5, quindi il vino sarebbe da ritenersi normale.

2 Un altro vino ha invece l'8% di alcool e 3.36 di acidità. La loro somma è, in questo caso di 11.36 cioè inferiore a 12.5; quindi il vino risulterebbe annacquato.

8. Determinazione dell'acido tartarico totale.

Si precipita sotto forma di bitartrato di potassio mediante l'aggiunta di un eccesso di un sale di potassa e se ne titola la soluzione con alcali ¼ N.

(1) L'alcool totale è dato dalla somma dell'alcool contenuto nel vino, più quello che verrebbe prodotto dalla fermentazione dello zucchero ancora presente; questa ultima quantità di alcool si calcola moltiplicando il peso dello zucchero % per 0.55.

100 cm.³ di vino si trattano in un bicchiere con 2 cm.³ di acido acetico glaciale, 0.5 cm.³ di una soluzione di acetato di potassio al 20% e 20 gr. di cloruro di potassio puro e polverizzato. Si agita lungamente per disciogliere quest'ultimo e si aggiungono 20 cm.³ di alcool a 95°. Si agita ancora, agevolando la precipitazione del bitartrato potassico soffregando energicamente le pareti del bicchiere con l'estremità di una bacchetta di vetro, e dopo 15 ore di riposo ad una temperatura di circa 15°, si filtra attraverso un crogiolo di Gooch preparato con amianto, avvertendo di versare il liquido quando la pompa di aspirazione già funziona. Si lava il bicchiere due o tre volte con pochi cm.³ di una soluzione di 15 gr. di cloruro di potassio in 25 cm.³ di alcoo a 95° e 90 cm.³ di acqua, e con questa soluzione si lava anche il precipitato cristallino ed il crogiolo, adoperandone complessivamente 20 cm.³; a questo scopo si monta a spruzzetta un tubo da saggio.

Si pone il crogiolo, dopo averlo lavato esternamente, in un bicchiere contenente acqua calda, ed a soluzione completa del precipitato, si toglie il crogiolo, si lava con un getto di acqua calda e si titola il liquido a caldo con una soluzione di soda caustica $\frac{1}{4}$ *N* servendosi di carta al tornasole come indicatore.

Al numero di cm.³ ottenuti si aggiunge il valore 0.6 che rappresenta la correzione dovuta alla solubilità del bitartrato nei reattivi adoperati, e si moltiplica per 0.0375 ottenendosi i gr. di acido tartarico totale in 100 cm.³ di vino, che si rapportano poi ad un litro.

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905), invece dell'acido tartarico totale danno la determinazione del cremortartaro, e quella dell'acido tartarico libero.

9. Determinazione dell'acido lattico.

Uno dei metodi più seguiti è il seguente proposto da Möslinger e Baragiola e Godet (1).

Si misurano 50 cm.³ di vino, si versano in un palloncino a fondo rotondo di circa 250 cm.³ di capacità, e si procede quindi alla eliminazione degli acidi volatili operando come è detto per la determinazione dell'acidità volatile (V. pag. 198). È opportuno adattare al palloncino una bolla di vetro per evitare perdite di acido lattico per proiezione.

Il residuo della distillazione viene cautamente portato in una capsula di porcellana lavando con poca acqua, aggiunto di 5 cm.³ di una soluzione di cloruro di bario al 10% e neutralizzato con acqua di barite satura a freddo, usando come indicatore le cartine di tornasole o di azolitmina.

(1) *Staz. Sper. Agr. Ital.*, Vol. XLVII, pag. 397 e 760.

Compiuta la neutralizzazione si aggiungono ancora 2–3 cm.^{3} di acqua di barite per saturare l'anidride lattica eventualmente presente, si scalda per 10 minuti su bagno-maria bollente, si neutralizza con acido cloridrico diluito l'eccesso di barite, e si concentra, sempre a bagno-maria sino al volume di circa 10 cm.^{3}.

Il contenuto della capsula si versa allora in un cilindro graduato munito di tappo di vetro smerigliato, lavando con acqua calda la capsula sino a raggiungere in tutto un volume di 25 cm.^{3}. Si aggiunge allora, agitando continuamente dell'alcool a 95° e neutro sino quasi a raggiungere il volume di 100 cm.^{3}. Si porta quindi la temperatura del liquido a 15° e si completa esattamente con l'alcool a 95° il volume di 100 cm.^{3}, agitando di tempo in tempo energicamente. Dopo due ore si filtra su filtro asciutto a pieghe e coperto per evitare perdite di alcool per evaporazione, e del filtrato portato a 15° se ne misurano 75 cm.^{3} che si evaporano sino a secco in capsula di platino a bagno maria, dopo averli diluiti con poca acqua onde evitarne l'ebollizione. Il residuo si carbonizza e si calcina con precauzione. Si lascia raffreddare e si aggiungono nella capsula 20 cm.^{3} di acqua e 20 cm.^{3} di acido cloridrico N/4, si copre con vetro di orologio e si scalda con cautela a piccola fiamma sino ad inizio dell'ebollizione. L'eccesso di H Cl N/4 si titola con una soluzione alcalina N/4. Moltiplicando i numeri di cm.^{3} di acido cloridrico N/4 occorsi per saturare il prodotto della calcinazione per 0.590 si ha direttamente l'acido lattico in grammi per litro.

La determinazione dell'acido lattico può contribuire al giudizio sulla genuinità del vino, specie se alquanto vecchio, qualora si riscontri in esso una deficienza di acidità e di estratto.

Siccome l'acido lattico proviene (salvo nel caso in cui il vino sia malato di incerconimento, essendo allora l'acido lattico proveniente dalla decomposizione dell'acido tartarico della glicerina, degli zuccheri, ed essendo accompagnato da altri composti con caratteri organolettici sgradevoli), dalla trasformazione dell'acido malico, si ha una diminuzione dell'acidità e dell'estratto. Difatti mentre l'acido malico è bivalente ed ha un peso molecolare di 134, l'acido lattico è monovalente con un peso di 90 eliminandosi nella sua formazione una molecola di anidride carbonica. Inoltre nella fermentazione malolattica dei vini, la trasformazione dell'acido malico in lattico non avviene secondo i pesi teorici, ma con un più basso rendimento in acido lattico.

Non esistono ancora sui vini italiani dati così numerosi da poterne ritrarre un criterio generale per giudicare quando si sia in presenza di una quantità di acido proveniente da acido malico tale da rendere necessaria una correzione dell'acidità e dell'estratto, ed in quale misura essa si debba compiere per risalire all'acidità ed all'estratto originari. Solo a titolo di notizia, accenniamo che secondo i *Met. uff. svizzeri*, la correzione in parola si deve effettuare quando l'acido lattico trovasi in proporzione superiore al 3‰ (1). Sulla quantità eccedente il 3‰ si opera la correzione in acido malico. Volendo trasformare direttamente i gradi di acido lattico in acido tartarico occorre moltiplicarli per 0.833.

(1) [illegible] *Ann. Ist.*, Vol. XLIX, pag. [illegible]

10. Determinazione degli zuccheri.

Questa determinazione che si fa principalmente nei vini dolci, ha per scopo il dosamento degli zuccheri riducenti, ed eventualmente del saccarosio, se questo è stato aggiunto al vino. A questo scopo si applica il metodo ottico ed il metodo chimico (V. anche al Cap. Zuccheri, Metodi generali), procedendo nel modo qui appresso indicato.

Il saggio polarimetrico si fa talvolta anche nei vini non dolci, per avere un indizio dell'aggiunta di destrina o di glucosio commerciale (V. oltre).

1. Preparazione delle soluzioni e saggi polarimetrici. – In una capsula di porcellana si versano 100 cm.^{3} del vino da esaminare, e si neutralizzano con una soluzione di potassa caustica, facendo però attenzione di non rendere il liquido alcalino (1); si evapora l'alcool a bagno-maria, indi si porta il liquido residuo in un palloncino da 200 cm.^{3}, lavando la capsula più volte in acqua, che si versa pure nel palloncino. Si aggiunge poi un leggero eccesso (circa 5 cm.^{3}) di soluzione di acetato basico di piombo, si lascia depositare il precipitato formatosi, e si aggiunge quindi, a goccia a goccia, una soluzione satura di solfato sodico in quantità sufficiente a precipitare l'eccesso di piombo. Dopo essersi accertati che un'ulteriore aggiunta di solfato sodico non produce più alcun precipitato, si porta il volume con acqua a 200 cm.^{3}, si agita, si lascia depositare, e si filtra decantando il liquido sopra un filtro asciutto.

Una parte del filtrato serve per l'osservazione diretta al saccarimetro e per la determinazione degli zuccheri riducenti col liquido di Fehling (V. oltre); un'altra parte si sottopone all'*inversione*. A tal uopo, si portano 50 cm.^{3} del filtrato stesso in un palloncino da 100 cm.^{3}, vi si aggiungono 5 cm.^{3} di acido cloridrico di p. sp. 1.10, e si scalda in bagno d'acqua mantenuto a 68°–70° per ¼ d'ora; si raffredda rapidamente, si neutralizza con potassa caustica (è opportuno usare a tal uopo una soluzione di potassa il cui titolo corrisponda esattamente a quello dell'acido cloridrico di p. sp. 1.10), si porta a volume con acqua, e si filtra, se occorre, per un filtro asciutto.

Su ambedue i liquidi, prima e dopo inversione, si procede anzitutto alle osservazioni al saccarimetro a scala Ventzke, e i risultati si moltiplicano per 2 nel caso del liquido non invertito, per 4 nel caso del

(1) Siccome anche un piccolo eccesso di alcali può produrre una decomposizione dello zucchero conviene, una volta raggiunta l'esatta neutralizzazione, aggiungere una goccia di acido acetico diluito; questa debolissima reazione acida non ha alcun effetto sul saccarosio eventualmente contenuto.

liquido invertito per avere le polarizzazioni P e P_1 prima e dopo inversione, riferite al vino non diluito (1).

Se tali polarizzazioni sono uguali, non è presente saccarosio, e in tal caso si procede alla determinazione degli zuccheri riducenti come è indicato al n. 2.

Se invece la polarizzazione P_1 dopo l'inversione è minore (tenendo conto del segno) di quella P avanti l'inversione, il vino contiene anche saccarosio, il quale si calcola come è indicato appresso al n. 3.

2. Determinazione degli zuccheri riducenti. – Questa determinazione si fa mediante il liquido di Fehling, seguendo il metodo volumetrico ed adoperando per ciascuna prova 10 cm.^{3} di liquido di Fehling (5 cm.^{3} di ciascuna delle due soluzioni) diluiti con 40 cm.^{3} di acqua.

La determinazione si fa nel liquido non invertito, preparato come è detto sopra, e diluito, se occorre, tanto da avere una soluzione che contenga non più di 1% di zuccheri riducenti (da 0.5 a 1%), in modo che ne occorrano da 5 a 10 cm.^{3} per ridurre completamente la quantità sopra indicata di liquido di Fehling.

La diluizione a ciò eventualmente necessaria può dedursi facilmente (se non è presente saccarosio) dalla percentuale di estratto contenuta nel vino, ritenendo che essa, diminuita di 2, dia approssimativamente il percento di zuccheri riducenti, e tenendo presente che nella preparazione del liquido da cui si parte, il vino è già stato diluito al doppio. Ovvero, se non si è ancora determinato l'estratto, si fa una prova preliminare, aggiungendo goccia a goccia, mediante una pipetta graduata, al liquido di Fehling bollente un poco del liquido zuccherino filtrato ottenuto dal vino col procedimento sopra descritto, e mantenendo l'ebollizione, finchè l'intorbidamento di ossido ramoso formatosi non abbia preso un colore vivo, facile ad apprezzarsi con la pratica, il quale indica che la precipitazione del rame è completa (ciò che si constata sicuramente filtrando alcune gocce del liquido bollente, acidificandole con acido acetico e saggiandole col ferrocianuro potassico. Dalla quantità di liquido zuccherino impiegato in questa prova preliminare si deduce quante volte esso liquido debba diluirsi per avere la soluzione adatta alla determinazione.

Ciò stabilito, si opera tale diluizione versando con una pipetta o con una buretta il volume necessario del liquido zuccherino in un palloncino di 100 cm.^{3} e diluendolo con acqua fino al segno; indi si pone il liquido così diluito in una buretta, e si fanno diverse prove distinte col liquido di Fehling, usando quantità diverse della soluzione

(1) Le formule date in questo paragrafo, nelle quali entrano le polarizzazioni, sono riferite all'uso di recipienti graduati in cm.^{3} Mohr.

zuccherina diluita, e procedendo nel modo che è stato già descritto (V. Zuccheri, Metodi generali), finchè si abbiano due determinazioni differenti fra di loro di 1/10 di cm.^{3}, in una sola delle quali vi siano ancora tracce di rame nel filtrato.

La media di queste due ultime determinazioni dà il numero a di centimetri cubi di liquido zuccherino diluito necessari a ridurre completamente 10 cm.^{3} di liquido di Fehling diluiti con 40 di acqua. Se si indica con n la diluizione totale subita dal vino per ottenerne la soluzione zuccherina diluita da adoperarsi per la determinazione Fehling, vale a dire il numero di volumi di liquido zuccherino diluito ottenuti da un volume di vino, gli zuccheri riducenti g in un litro di vino, calcolati come zucchero invertito, sono dati dalla formula:

$$g = \frac{51.5\, n}{a}.$$

Lo stesso metodo volumetrico, sopra descritto, salvo alcune differenze nei particolari del procedimento, è anche descritto nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905), i quali inoltre indicano anche il metodo ponderale con l'uso della tabella di Meissl (V. al Cap. Zuccheri, Metodi generali).

Per vedere se negli zuccheri riducenti trovati vi è eccesso di levulosio o di glucosio, si può calcolare la polarizzazione teorica corrispondente allo zucchero riducente trovato, ritenuto come zucchero invertito, mediante la formula:

$$x = -\frac{g\,(42.66 - 0.5\, t)}{274.19}$$

dove g è la quantità di zuccheri riducenti per litro, trovata colla formula precedente, e t la temperatura alla quale si è determinata la polarizzazione. Se la polarizzazione trovata P è maggiore, o più destrogira, di quella calcolata, vi è eccesso di destrosio; se minore, o più levogira, eccesso di levulosio.

Si può anche calcolare le rispettive quantità di levulosio l e di glucosio d per litro mediante le formule (1):

$$l = \frac{10\,(0.3048\, g - P)}{9.278 - 0.04\, t}$$

$$d = g - l$$

ove P è la polarizzazione del vino non diluito (tenendo conto del segno).

(1) Queste formule sono calcolate coi coefficienti di rotazione del glucosio e del levulosio riportati al Cap. Zuccheri (Vedi). Però, usando i coefficienti adoperati nelle analoghe formule indicate dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. C.* (1905), che sono quelle date anche negli *Ann. del Lab. chim. Gabelle*, Vol. V, 2, pag. 433, non si hanno differenze sensibili nei risultati.

Per l'applicazione di queste formule nel caso della presenza di saccarosio, V. oltre al n. 3.

In generale i vini normali contengono un leggero eccesso di levulosio sul destrosio, poichè i processi di fermentazione agiscono inegualmente sui due zuccheri, distruggendo a preferenza il destrosio; il caso contrario può presentarsi tuttavia in alcuni vini genuini, ma molte volte è indizio della aggiunta di glucosio o di destrina (Vedasi anche appresso,

3. Determinazione del saccarosio. – La quantità di saccarosio s per litro si calcola mediante la formula di Clerget:

$$s = 10. \frac{26.048\,(P - P_1)}{142.66 - 0.5\,t}$$

ove P e P_1 sono le polarizzazioni riferite al vino non diluito prima e dopo inversione (tenuto conto dei segni), ed ottenute nei saggi polarimetrici come è indicato al n. 1.

Si controlla poi il valore di s, determinando gli zuccheri riducenti col liquido di Fehling anche nel liquido invertito, con lo stesso metodo già descritto in 2, facendo la differenza fra gli zuccheri riducenti per litro dopo e prima dell'inversione, e moltiplicando tale differenza per 0.95.

Questo procedimento è anche prescritto dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905).

In presenza di saccarosio, per conoscere se vi è eccesso di levulosio o di glucosio, si deve calcolare la polarizzazione teorica per il liquido invertito, e confrontarla con la polarizzazione P_1 trovata dopo inversione. Così pure, per conoscere le quantità di glucosio e di levulosio da cui è formato lo zucchero riducente, si applicano anzitutto ai risultati ottenuti sul liquido invertito le formole già date al n. 2. Siccome però le quantità così calcolate comprendono anche il glucosio e il levulosio provenienti dall'inversione del saccarosio, per calcolare il glucosio e il levulosio preesistenti bisogna sottrarre rispettivamente dai valori ottenuti il saccarosio trovato s, diviso per il fattore 1.90.

11. Ricerca della destrina e del glucosio impuro.

Il vino può contenere della destrina ed altre sostanze non fermentescibili (isomaltosio, ecc.), sia in seguito ad una aggiunta di glucosio commerciale, nel quale tali sostanze sono contenute come impurezze, sia per aggiunta diretta onde aumentarne l'estratto. La loro ricerca si compie secondo le norme seguenti:

a) Se il vino contiene come massimo 1 gr. di zucchero riduttore per litro, ed è levogiro, inattivo, o al massimo devia di + 0.8 gradi sac-

carimetrici (1) (+ 0.3 gradi di cerchio), ad esso non fu aggiunto glucosio impuro.

b) Se il vino contiene più di 1 gr. di zucchero riduttore per litro e devia di + 0.8, fino a + 1.7, gradi sacc. è probabile che esso contenga destrina od altre sostanze non fermentescibili ma otticamente attive che accompagnano il glucosio.

c) Se il vino contiene più di 1 gr. di zucchero riduttore per litro e devia più di 1.7 gradi sacc., se ne ricerca la destrina.

La *destrina* si ricerca nel modo seguente:

Cm.^{3} 100 di vino si evaporano a 5 cm.^{3} ed al residuo si aggiunge, agitando, alcool di 90 gradi fino a che non si forma più precipitato. Dopo due ore si filtra; il precipitato si scioglie in 30 cm.^{3} di acqua, e la soluzione si passa in un pallone di circa 100 cm.^{3}. Si aggiunge al liquido 1 cm.^{3} di acido cloridrico (D = 1.12) si chiude il pallone con un tappo provvisto di un tubo di vetro lungo un metro, e si fa stare il pallone immerso in bagno maria bollente per tre ore, quindi il liquido si neutralizza con soda, e si porta a 100 cm.^{3} e su questo liquido si ricerca lo zucchero riducente col Fehling. Se si ha riduzione se ne deduce la presenza di destrina, poichè i corpi precipitabili con alcool di 90° esistenti nei vini naturali, per riscaldamento con acido cloridrico, non danno zuccheri.

Le *impurezze* che accompagnano il glucosio si ricercano nel modo seguente:

Cm.^{3} 210 di vino si evaporano a bagnomaria ad $\frac{1}{3}$ del volume, il residuo si riprende con tant'acqua da avere una soluzione con circa il 15 per cento di zucchero; si porta in un pallone e si induce in esso la fermentazione alcoolica con la semina di piccole proporzioni di fermento alcoolico fresco otticamente inattivo. La fermentazione si fa avvenire a 20–25° C.

Il liquido fermentato vien trattato con qualche goccia di soluzione di acetato potassico al 20 per cento ed evaporato in capsula di porcellana a bagno-maria a denso sciroppo. Il residuo si estrae, agitando, con 200 cm.^{3} di alcool di 90 gradi; il liquido chiaro, si filtra, il residuo ed il filtro si lavano con alcool a 90°, il liquido alcoolico si distilla in massima parte, quindi si evapora e il residuo dell'evaporazione vien portato con acqua a 10 cm.^{3}. Si aggiungono al liquido 2-3 gr. di carbone animale puro, si agita il tutto per bene con una bacchetta di vetro, si filtra il liquido decolorato in piccolo cilindro, si lava il residuo con piccole proporzioni di acqua bollente fino a che il volume totale del filtrato, raffreddato a 15° C., abbia raggiunto il vol. di 30 cm.^{3}. Se

(1) I limiti sono espressi in gradi saccarometrici Soleil-Wentzke.

questo liquido dà al saccarimetro una deviazione maggiore di — 1.4 gradi sacc., il vino conteneva glucosio di fecola. Se la deviazione è di + 1.4° o poco meno, si lava ancora il carbone con acqua calda, raccogliendo 30 cm.³ di filtrato e se questo liquido è otticamente attivo la deviazione trovata si somma al numero trovato con la prima osservazione. Si renderà necessario un terzo lavaggio del carbone se la deviazione ottenuta col secondo liquido raggiunge 1/5 di quella ottenuta nella prima osservazione.

Questi procedimenti sono prescritti dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. C.*

12. Determinazione della glicerina.

Si procede differentemente secondochè trattasi di vini comuni contenenti poco zucchero o di vini dolci.

1. Nei vini comuni (Contenenti non più del 2% di zuccheri) – Si evaporano a bagno-maria, in una capsula di porcellana a fondo rotondo, 100 cm.³ di vino, sino a ridurli a circa 10 cm.³; si aggiungono allora 5 gr. di sabbia quarzosa non eccessivamente fina, e del latte di calce preparato con il 40% di idrato di calce sino a reazione fortemente alcalina, e si continua ad evaporare fino alla consistenza di una pasta molle, facilmente maneggevole con una bacchetta di vetro. Al residuo così ottenuto si aggiungono 50 cm.³ di alcool di 96°, e si scalda ancora il tutto a bagno-maria, mescolando con una bacchetta di vetro, con la quale si devono staccare dalle pareti della capsula le parti solide che vi fossero rimaste aderenti, e triturarle in modo da avere una poltiglia omogenea. La formazione di queste croste solide, si deve evitare per quanto possibile. Allora si filtra sopra un filtro a pieghe, raccogliendo il filtrato in un pallone; si lava la capsula e il filtro più volte con alcool di 96°, del quale si devono adoperare in totale circa 150 cm.³; si collega il pallone ad un refrigerante, dopo avervi posto qualche granello di pomice per evitare i sussulti, e si distilla l'alcool finchè rimangono nel pallone circa 10 cm.³ di liquido. Si toglie poi il refrigerante, si scaccia il resto dell'alcool a bagno-maria, e dopo raffreddamento si scioglie il residuo sciropposo in 10 cm.³ di alcool assoluto; indi si aggiungono nel pallone stesso 15 cm.³ di etere anidro, si lascia depositare il precipitato formatosi, e si filtra il liquido alcoolico etereo limpido per un piccolo filtro in un pesafiltri tarato a bocca larga e a tappo smerigliato, lavando poi il pallone ed il filtro due o tre volte con piccole quantità di una miscela di 2 vol. d'alcool assoluto e 3 vol. di etere anidro.

Si pone quindi il pesafiltri su bagno-maria caldo, e si evapora il solvente evitando che il liquido stesso entri in ebollizione; si secca in

stufa ad acqua bollente per un'ora, si chiude il pesafiltri, si pone a raffreddare in un essiccatore e si pesa. L'aumento di peso moltiplicato per 10 rappresenta la glicerina contenuta in un litro di vino.

2. Nei vini dolci. – Si segue il metodo di G. Fabris (1), che è il seguente: Si versano 50 cm.^{3} di vino in una capsula di porcellana a fondo rotondo, vi si aggiungono circa gr. 5 di sabbia silicea non troppo fina e 6–10 gr. di calce spenta in polvere finissima e setacciata (2), si agita bene il tutto con una bacchetta di vetro e si pone la capsula a bagno-maria, ove si lascia evaporare il liquido, agitandolo spesso, specialmente quando è divenuto molto denso. Da questo momento l'evaporazione deve essere sorvegliata e si sospende quando il contenuto della capsula ha preso la consistenza di una poltiglia molle, che si può ancora rimescolare facilmente con la bacchetta di vetro, con la quale si devono anche poter staccare con facilità le parti più secche aderenti alle pareti della capsula; questo punto si raggiunge in generale dopo circa 2 ore di riscaldamento. Si ritira allora la capsula dal bagno-maria, e vi si versano circa 30 cm.^{3} di alcool di 96° caldo. Per mezzo d'una spatola di ferro si staccano accuratamente le parti solide rimaste aderenti alla bacchetta e alle pareti della capsula, e con un pestello si impasta bene il tutto con l'alcool, triturando con cura e per quanto è possibile il coagulo che si è formato durante l'aggiunta dell'alcool. Si lava il pestello e la spatola con alcool di 96° (30–40 cm.^{3}), si ripone la capsula sul bagno maria e si scalda, agitando con la bacchetta, sino a che l'alcool comincia a bollire, ma evitando l'ebollizione, che sarebbe facile causa di perdite per proiezione del liquido. Si versa allora il liquido ancora caldo su un filtro asciutto, e si lava la parte insolubile, due o tre volte, per decantazione, con alcool di 96° caldo, avendo cura di non versare nuovo liquido nel filtro finchè il precedente non sia completamente sgocciolato e tenendo coperto l'imbuto con un vetro di orologio. Se la parte solida non sembra sufficientemente polverizzata, si pesta nuovamente col pestello, ed infine si versa entro il filtro, ove si lava ripetutamente con alcool di 96° caldo, finchè il volume del liquido filtrato abbia raggiunto circa 200 cm.^{3}.

Il liquido alcoolico, che si deve raccogliere in un matraccio conico di circa 300 cm.^{3}, si distilla a bagno-maria, aggiungendovi alcuni pezzetti di pomice per evitare i sussulti, e facendolo bollire moderatamente. Cessata la distillazione dell'alcool, si pone il matraccio aperto su bagno-maria bollente, e vi si lascia sino a che il poco liquido rima-

(1) *Ann. Labor. chim. centrale Gabelle*, Vol. III, 1897, pag. 225.

(2) La quantità della calce da aggiungere può essere all'incirca uguale a quella degli zuccheri contenuti nei 50 cm.^{3} di vino.

stovi abbia preso una consistenza sciropposa. Indi si lascia raffreddare, e si versano nel matraccio, a poco a poco e agitando, 10 cm.³ di alcool assoluto, e quindi 15 cm.³ di etere anidro, pure a poco a poco e agitando vivamente. Si chiude il matraccio con tappo di sughero e si lascia in riposo sino a che il liquido sia limpido; indi si filtra attraverso un piccolo filtro asciutto, raccogliendo la soluzione in un pesafiltri cilindrico tarato, dell'altezza di circa 6 cm. e del diametro di 4 cm., munito di tappo a smeriglio. Si lava il matraccio e il filtro tre o quattro volte con un miscuglio di 2 vol. d'alcool assoluto e 3 vol. d'etere anidro, adoperandone in tutto 15 cm.³; si pone il pesafiltri su di un bagnomaria appena tiepido per fare evaporare lentamente l'etere, quindi si innalza la temperatura del bagno per scacciare l'alcool, senza però portarlo all'ebollizione; infine si porta il pesafiltri col residuo sciropposo in una stufa ad acqua bollente, tenendovelo per un'ora; si lascia raffreddare in essiccatore e si pesa. Il peso trovato, moltiplicato per 20, dà il peso della glicerina in un litro del vino analizzato (1).

Se la quantità di glicerina trovata supera 0.5% è bene ripetere la determinazione impiegando una minore quantità di vino, per es. 25 cm.³.

Questo procedimento, salvo alcune varianti nei particolari, corrisponde a quello indicato nei *Met. uff. del Lab. del Min. di A. I. e C.*

La determinazione della glicerina può avere in qualche caso importanza per dedurre se un vino è stato alcoolizzato. È infatti noto che dalla fermentazione alcoolica regolare degli zuccheri del vino si ha formazione simultanea, insieme all'alcool, di una quantità proporzionale di glicerina. Questa quantità è rappresentata da un minimo di gr. 7 ad un massimo di gr. 14, per ogni 100 gr. di alcool. Cosicchè, se si introducono i valori di a = alcool in gr. per 100 cm.³ di un vino e g = glicerina in gr. per litro dello stesso vino, nella formula

$$x = \frac{100 \times g}{a \times 10}$$

si avrà il cosidetto *rapporto x fra glicerina ed alcool*, che dovrà essere superiore a 7 nei vini non alcoolizzati.

La quantità x minima di alcool aggiunto in peso e per cento si può calcolare mediante la formula:

$$x = A - \frac{(G \times 10)}{7}$$

dove A è il peso in gr. dell'alcool contenuto in 100 cm.³ di vino, e G il peso in gr. della glicerina trovata per litro. Mediante questa formula si ottiene, come si è detto, la quantità minima dell'alcool aggiunto, poichè essa si basa sul rapporto minimo ammesso tra la glicerina e l'alcool e cioè 7 a 100. È chiaro pertanto che un vino avente naturalmente un rapporto glicerina-alcool superiore a 7, può subire una alcoolizzazione senza che questa venga svelata mediante il detto rapporto e l'alcoolizzazione potrà essere tanto maggiore quanto più il rapporto nel vino naturale sarà superiore a 7.

---

(1) Ripetendo sopra la glicerina così pesata il trattamento con alcool ed etere, filtrando ed evaporando, nel modo sopraindicato, si dovrà avere lo stesso peso di glicerina.

ESEMPIO: Un vino contiene gr. 8 di alcool per ogni 100 cm.³ e gr. 6.68 di glicerina per litro. Il rapporto glicerina-alcool sarà:

$$\frac{100 \times 6.68}{8 \times 10} = 8.3$$

che essendo superiore a 7, indica essere il vino non alcoolizzato.

Lo stesso vino alcoolizzato contiene gr. 10.5 di alcool per ogni 100 cm.³, mentre la glicerina è rimasta quasi nella stessa proporzione di gr. 6.6 per litro. Il rapporto glicerina-alcool sarà:

$$x = \frac{100 \times 6.6}{10.5 \times 10} = 5.4$$

che essendo inferiore a 7, indica appunto essere il vino alcoolizzato.

13. Determinazione dell'intensità colorante.

Si fa essenzialmente nei vini rossi, principalmente nei tipi da taglio. A questo scopo si adopera il vinocolorimetro di I. Salleron, mediante il quale si può determinare insieme all'intensità anche il tono di colore, oppure degli altri colorimetri, quali ad es. quello di Duboscq, nei quali si usa come termine di confronto sia un tipo di vino, sia una soluzione colorata, preparata artificialmente.

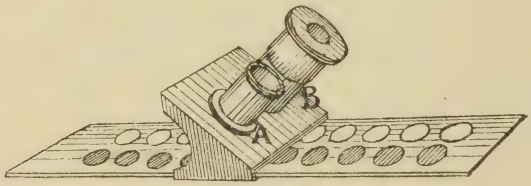

Fig. 43.

1. Vinocolorimetro di I. Salleron. – Questo apparecchio (Vedi fig. 43) consiste di un supporto, sul quale sono fissati dieci dischi di seta colorati in toni di colori diversi, che vanno dal violetto-rosso al rosso, e precisamente: violetto rosso, 1°, 2°, 3°, 4°, e 5° violetto rosso, rosso, 1°, 2°, e 3° rosso e di fronte a questi dischi colorati, altri dieci dischi perfettamente bianchi. Sopra questo supporto può scorrere un apparecchio il quale reca due tubi, inclinati di 45° gradi, che corrispondono rispettivamente ed esattamente alle due serie di dischi colorati e bianchi.

Uno di questi tubi *A*, corrisponde ai dischi colorati, l'altro *B*, ai dischi bianchi. (V. fig. 43). Quest'ultimo è costituito a sua volta da un tubo esterno chiuso nella estremità inferiore da un disco di vetro, e da un secondo tubo interno più piccolo, chiuso esso pure da un disco di vetro e girevole per mezzo di una vite dentro l'altro, cosicchè, se

si interpone fra il fondo dei due tubi un liquido colorato, si può avere un dato spessore che corrisponda ad un tipo di colore prescelto. Lo spessore si può misurare con grande esattezza, in millimetri e centesimi di millimetri, per mezzo di una scala millimetrata ed un corrispondente cerchio graduato, portati rispettivamente dai due tubi.

Per compiere un'osservazione, si versa il vino nel tubo apposito sino ad un segno inciso nel suo interno, e se ne fa variare lo spessore sino a quando si ottiene una intensità di colore per quanto possibile vicina a quella di uno dei dischi colorati, che si osserva contemporaneamente attraverso l'altro tubo.

Si fa scorrere allora l'apparecchio sopra il supporto e si osservano successivamente i dischi colorati che rappresentano la gamma colorimetrica dei vini, sino a trovare quello che ha lo stesso tono. Allora sarà possibile giudicare anche meglio l'intensità del colore. Si legge quindi sopra il cilindro che reca il vino lo spessore dello strato del vino stesso e che è dato in centesimi di millimetri, e contemporaneamente si conosce il tono del colore stesso.

Salleron, nel suo apparecchio, considera come tipo di unità quel vino che, con uno spessore di 300 centesimi di millimetro, possiede una intensità di colore uguale a quella di una delle tinte della sua scala vinocolorimetrica. Dimodochè un vino, che esaminato con l'apparecchio descritto segna uno spessore di 150 centesimi di mm. sarà di una intensità colorante doppia del tipo.

Le osservazioni colorimetriche non devono esser fatte con luce artificiale.

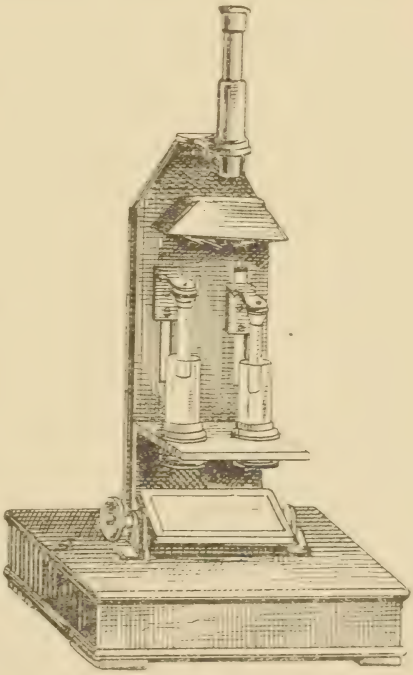

Fig. 44.

2. Colorimetro di Duboscq. – Esso consta (V. fig. 44) di due recipienti di vetro, in ciascuno dei quali si può fare scendere, mediante una vite a cremagliera, un cilindro di vetro pieno. La luce riflessa da uno specchio sottostante attraversa i due recipienti ed i cilindri nella direzione del loro asse, e giunge a un sistema di due prismi, mediante i quali viene ad illuminare rispettivamente le due

metà del campo di un cannocchiale oculare collocato superiormente. I due liquidi da confrontare, cioè quello di cui si vuol conoscere la intensità del colore e quello scelto come tipo, si versano nei due recipienti, e abbassando più o meno i cilindri di vetro si fa variare lo spessore delle due colonne liquide che è attraversato dalla luce, mentre una scala graduata posta dall'altro lato dello strumento permette di leggere lo spessore delle colonne liquide. Allorchè le due metà del campo appaiono colorate ed illuminate colla stessa intensità, gli spessori delle due colonne liquide attraversate dalla luce sono inversamente proporzionali alle rispettive intensità di colore. Nel caso del vino, si usa, come liquido di confronto una soluzione di rosso-bordeaux all'1‰. Per avere dati sicuri è necessario fare almeno tre osservazioni, variando gli spessori dei due liquidi, e prendere la media dei risultati.

L'uso degli apparecchi sudescritti è indicato dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

14. Ricerca delle materie coloranti estranee.

1. Nei vini rossi. – Questi possono essere coloriti artificialmente con colori organici artificiali (generalmente miscugli, come ad es. la Vinolina) o con colori vegetali.

a) Ricerca dei colori organici artificiali. – Si ricorre ai saggi di Arata, che è il più comune, di Girard e di König (1). Il metodo di Arata serve per la ricerca di tutte le sostanze coloranti organiche artificiali di natura acida; il metodo Girard per quelle di natura basica ed anche per alcune di natura acida, infine quello di König riguarda i derivati basici (2).

1. *Metodo di Arata.* – In un matraccio si fanno bollire moderatamente cm.^{3} 100 di vino, fino a ridurre di circa $\frac{1}{3}$ il volume del liquido; indi si aggiungono cm.^{3} 2–4 di acido cloridrico al 10 per cento e circa $\frac{1}{2}$ grammo di lana bianca da ricamo ben sgrassata (mediante trattamento con etere) e si seguita a far bollire per 5 minuti.

Si ritrae il matraccio dal fuoco, se ne versa il liquido senza far cadere la lana, e si lava ripetutamente quest'ultima con acqua fredda, nello stesso recipiente. In seguito si versano in questo 100 cm.^{3} di acqua acidulata con acido cloridrico, si fa bollire per 5 minuti, si decanta

(1) Volendo procedere alla identificazione delle singole sostanze coloranti si potrà fissarlo sulla lana partendo da un litro di vino ed eseguire sulla lana tinta i metodi descritti oltre al Cap. Sostanze coloranti.

(2) Alcune sostanze coloranti artificiali subiscono con il tempo, talora pochi mesi, delle modificazioni e decomposizioni chimiche per cui si scolorano, precipitano, e non è più possibile rintracciarle direttamente nel vino. Ciò avviene specialmente se il vino è alterato per malattie, o se la sostanza colorante era di natura acida.

il liquido e si ripete questo lavaggio, fino a che si ottenga un'acqua incolora dopo l'ebollizione.

Lavata poi ripetutamente la lana con acqua distillata fredda, per eliminare il liquido acido, si introducono nel matraccio circa 50 cm.^{3} di acqua e 10 gocce di ammoniaca di densità 0.910 e si fa bollire moderatamente per circa 10 minuti, allo scopo di portare in soluzione il colore artificiale eventualmente fissato dalla lana.

Quindi si decanta il liquido alcalino in un altro matraccio, si diluisce con altrettanta acqua e si fa bollire sino a quando i vapori che si svolgono non odorano più di ammoniaca; si lascia raffreddare alquanto e si aggiunge a gocce tanta soluzione di acido cloridrico quanta ne occorre affinchè il liquido diventi decisamente acido, evitando con tutta cura un eccesso. Introdotto poi nel liquido un filo di lana bianca sgrassata, lungo 10–15 cm., si fa bollire per circa 5 minuti.

Se la lana così ottenuta, lavata accuratamente con acqua fredda, è colorata in rosso ben distinto, si può concludere che il vino fu colorato artificialmente con colori organici artificiali, di carattere acido, cioè con derivanti azoici e fucsine solfoconiugate (vinolina, rosso Bordeaux, ecc.).

Se invece la colorazione è debole o incerta, si tratta questo filo di lana con 50 cm.^{3} di acqua e 10 gocce di ammoniaca (D = 0.910) e operando poi identicamente al procedimento su descritto, si rifissa il colore sopra un nuovo filo di lana lungo 6–8 cm. Se anche in questa terza fissazione si ottiene una colorazione rosea, sia pure debole, essa è indizio sicuro della presenza di colori organici artificiali.

Talora, specie con vini naturali intensamente colorati, la seconda o terza lana assumono colorazioni giallognole-bruniccie le quali devono essere trascurate.

2. *Saggio di Girard.* – Si neutralizzano 50 cm.^{3} di vino con ammoniaca al 10% (D = 0.960), si addizionano ancora di 5 cm.^{3} della stessa ammoniaca, e si versa il liquido in un separatore cilindrico di circa 100 cm.^{3} di capacità. Si aggiungono 15 cm.^{3} di alcool amilico e si agita lentamente per evitare l'emulsione per circa 10 minuti. Si lascia in riposo, si getta il liquido sottostante all'alcool amilico, e si lava quest'ultimo con acqua per tre volte, adoperandone complessivamente 100 cm.^{3}. Si filtra quindi l'alcool amilico attraverso un piccolo filtro asciutto, e si acidifica con acido acetico. Se il vino contiene colori organici artificiali solubili, l'alcool amilico risulterà, prima o dopo acidificazione, colorato decisamente in rosso, rosso aranciato, o rosa. Bisogna, anche in questa prova, non dare valore a delle eventuali leggere colorazioni giallognole o giallo verdastre che si ottengono talora con vini naturali molto colorati.

3. *Saggio di König.* – Si neutralizzano 50 cm.³ di vino con ammoniaca al 10% (D = 0.960), si aggiungono ancora 5 cm.³ della stessa ammoniaca, e si fa bollire moderatamente con circa ½ grammo di lana bianca sgrassata, finchè l'alcool e l'eccesso di ammoniaca siano scacciati. Si raccoglie la lana, e dopo averla lavata accuratamente con acqua, la si introduce in un tubo da saggio contenente 10 cm.³ di una soluzione di potassa caustica al 10%, e si scalda a bagno maria finchè la lana sia disciolta.

Si lascia raffreddare, ed il liquido bruno si versa in un separatore e si estrae con metà volume di etere solforico, agitando moderatamente per circa 5 minuti. Si lascia riposare, si separa lo strato etereo che si filtra attraverso un filtrino asciutto e lo si acidifica con acido acetico.

Se il vino è genuino, l'etere si conserva incolore anche dopo l'aggiunta dell'acido acetico; se l'etere si colora prima o dopo l'acidificazione, nel vino erano presenti colori organici artificiali di carattere basico (fucsina, ecc.).

Nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905) sono dati i procedimenti n. 1 e 3, con piccole varianti nel modo di esecuzione ed il procedimento n. 2, sostituendo la barite all'ammoniaca. Essi danno inoltre altri procedimenti: trattamento col cloruro mercurico, o con l'ossido giallo di mercurio (poco attendibili). Nel Reg. 21 febbraio 1918, n. 316, per l'applicazione del decreto L. 12 aprile 1917, sono raccomandati soltanto il metodo Arata alla lana ed il metodo Girard.

b) Ricerca delle sostanze coloranti vegetali. – La constatazione della presenza di queste sostanze estranee offre delle speciali difficoltà a causa dell'analogia che esse presentano con quella naturale del vino. I vari procedimenti proposti per la loro ricerca possono condurre a utili conclusioni soltanto quando siano provati di confronto, tanto sopra un vino genuino dello stesso tipo di quello in analisi, quanto sullo stesso addizionato approssimativamente con la sostanza colorante vegetale che si presume essere presente (1).

2. Nei vini bianchi. – I vini bianchi possono essere colorati artificialmente con il caramello, ovvero con colori organici artificiali (surrogati del caramello, caramellino). I *colori organici artificiali* si ricercano nello stesso modo come nei vini rossi; a questo riguardo è da rammentare che i colori gialli che generalmente si adoperano per tingere i vini, non sono costituiti da un'unica sostanza colorante, ma generalmente da miscugli di un giallo con un bruno, o con un rosso, e talora con un azzurro. Il *caramello* si svela nei seguenti modi:

(1) Per questi procedimenti si consulti le seguenti pubblicazioni: Possetto: *La Chimica del vino;* Gautier M. A.: *La sophistication des vins;* Girard Ch. et Sangle-Ferrière: *Analyse des matières alimentaires;* Bellier J.: *Ann. de Chim. Analyt.*, 1900, pag. 407.

a) Con la paraldeide. – 10 cm.³ di vino si versano in una stretta ed alta provetta a piede a tappo smerigliato, si aggiungono 30 a 50 cm.³ di paraldeide (secondo l'intensità della colorazione) e 15 a 20 cm.³ di alcool assoluto; si agita ripetutamente in guisa che i liquidi si mescolino completamente e si lascia in riposo. Se il vino non contiene caramello, dà un precipitato bianco; nel caso contrario, il precipitato aderente, formatosi in 24 ore, è colorato in giallo-bruno o bruno-scuro, a seconda della quantità di materia colorante estranea. Si decanta il liquido soprastante al precipitato, questo si lava con alcool assoluto (per eliminare la paraldeide), quindi si scioglie con poca acqua calda, si filtra ed il filtrato, svaporato a 1 cm.³ (1), si versa a poco a poco in una soluzione, preparata di recente, di cloridrato di fenilidrazina (2 parti di cloridrato di fenilidrazina, 3 parti di acetato sodico e 20 parti di acqua): non si ottiene nessun precipitato se il vino è puro, mentre se nel vino trovasi caramello, già a freddo, ma meglio riscaldando a bagno-maria per brevissimo tempo, si ottiene un precipitato bianco, che si deposita completamente dopo 24 ore (2) sotto forma di massa amorfa (che si scioglie a caldo in ammoniaca e si precipita con acido cloridrico diluito).

Se il vino contiene piccole quantità di caramello, è opportuno, prima di fare il trattamento colla paraldeide, di concentrarlo fino a metà od un terzo su acido solforico o nel vuoto, *ma non col riscaldamento*. In presenza poi di rilevanti quantità di zuccheri, prima di fare il trattamento col cloridrato di fenilidrazina, bisogna ridisciogliere e riprecipitare colla paraldeide il precipitato ottenuto colla medesima, eliminando così la più gran parte degli zuccheri stessi.

È da osservare che anche vini genuini possono dare un precipitato in seguito al trattamento con paraldeide, però questo precipitato è bianco e non viene precipitato dalla fenilidrazina dalla sua soluzione acquosa.

b) Con l'albumina. – Cm.³ 10 di vino si trattano con un centimetro cubico di soluzione di albumina, preparata filtrando del bianco di uova fresche attraverso una spessa pezzuola di lana bianca e diluendo il filtrato con uguale volume di acqua alcoolizzata al 15%. Il vino genuino dà un forte intorbidamento causato dalla precipitazione della materia colorante del vino ed il filtrato è sensibilmente meno colorato del vino.

Se invece un vino bianco molto colorato non produce intorbidamento o appena ed il filtrato non è sensibilmente meno colorato, si può sospettare l'aggiunta di caramello.

---

(1) Dal colore del filtrato si può già arguire la dose del caramello aggiunto.

(2) Durante questo tempo è utile coprire il liquido di uno strato di 2 cm.³ di etere e di capovolgere dolcemente e più volte il tubo: l'etere discioglie completamente i prodotti resinosi bruno-rossastri formatisi, che impedirebbero di osservare la reazione.

I saggi sudescritti devono esser accompagnati, nei casi dubbi, con saggi di confronto fatti su vini genuini ed addizionati di caramello.

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905) danno i due procedimenti sopraindicati, ed inoltre un altro procedimento al tannino.

15. Determinazione dei solfati.

Questa determinazione può essere fatta per stabilire se il vino è stato gessato oltre i limiti ammessi, oppure per dosare la quantità dei solfati contenuti.

1. Ricerca del limite di gessatura. – Secondo le disposizioni sulla Sanità Pubblica in Italia, la gessatura dei vini comuni, destinati al consumo, è tollerata sino ad una quantità corrispondente a gr. 2 per litro di solfato di potassio. Per constatare se questo limite è stato superato si prepara una soluzione di cloruro di bario capace di precipitare esattamente da un uguale volume di vino, una quantità di acido solforico corrispondente al limite suddetto.

Reattivo. – Gr. 2.8 di cloruro di bario puro cristallizzato ($Ba\,Cl_2 + 2\,H_2O$) si sciolgono in acqua distillata, e dopo aver aggiunto 50 cm.^{3} di acido cloridrico (D = 1.1) si porta la soluzione al volume di un litro.

Modo di operare. – Si fa un primo saggio portando all'ebollizione 50 cm.^{3} di vino, aggiungendovi con una buretta 50 cm.^{3} del reattivo e facendo bollire di nuovo; si lascia depositare il precipitato e si filtra. Ad una parte del filtrato si aggiunge ancora qualche goccia della soluzione baritica: se si ottiene un intorbidamento, ciò indica che la gessatura è superiore a 2‰. Se non si ha intorbidamento, su di un'altra porzione del filtrato si prova invece se si ha un precipitato con una goccia di acido solforico diluito, il che indica una gessatura inferior al 2‰.

2. Determinazione dei solfati totali.

a) Si può eseguire una determinazione quantitativa approssimata servendosi della soluzione di cloruro di bario preparata per la ricerca del limite di gessatura. A questo scopo, si misurano 50 cm.^{3} di vino e vi si aggiungono quantità crescenti di soluzione baritica, finchè si abbia un filtrato che resta pressochè limpido tanto con una goccia di soluzione baritica quanto con una di acido solforico; dalla quantità di reattivo totale impiegata, si calcola, con una certa approssimazione, la quantità di solfati presenti. Ogni cm.^{3} della soluzione baritica corrisponde a gr. 0.002 di solfato potassico nei 50 cm.^{3} di vino adoperato.

b) Cm.^{3} 100 di vino misurati esattamente in un bicchiere, vengono acidificati con 5 cm.^{3} di acido cloridrico diluito. Si scalda all'ebollizione, si aggiunge goccia a goccia una soluzione ben calda di cloruro di

bario al 10%, sino a quando non si forma più precipitato (1). Si fa bollire cautamente ancora per qualche minuto, e si pone infine il bicchiere, per circa 6 ore, sopra un bagno maria bollente, ricoprendolo con un vetro di orologio. Si aggiunge dipoi una goccia della soluzione baritica al liquido perfettamente limpido per verificare la completa precipitazione dell'acido solforico e si filtra quindi il liquido ancora caldo, lavando a più riprese il precipitato per decantazione, con acqua bollente alcoolizzata al 10% e leggermente acidulata con acido cloridrico. Si trasporta infine il precipitato sul filtro continuando il lavaggio sino a quando una goccia di filtrato evaporata sopra un vetro d'orologio non lascia alcun residuo, e si pone l'imbuto con il filtro in una stufa scaldata a 100° per scacciare la massima parte dell'acqua.

Si introduce quindi il filtro ancora umido in un crogiolo di platino, lo si incenerisce cautamente e si calcina al rosso scuro (senza usare la soffieria), e tenendo il crogiuolo inclinato per favorire l'accesso dell'aria. Si fa raffreddare in essiccatore e si pesa.

Il peso del solfato di bario moltiplicato per 0.7468 dà il peso di solfato di potassio relativo a 100 cm.^{3} di vino. Questo risultato si rapporta poi ad un litro moltiplicandolo per 10.

Per una maggiore esattezza di questa determinazione, nel caso che il vino contenga notevoli quantità di anidride solforosa, conviene eliminarla, facendo bollire per qualche tempo il vino in una atmosfera di anidride carbonica, dopo averlo fortemente acidificato con acido cloridrico.

Questi procedimenti, salvo alcune varianti nei particolari, sono prescritti nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

16. Determinazione dei cloruri.

Questa determinazione può essere fatta per stabilire se il vino ha subìto una salatura superiore a quella tollerata, oppure per dosare la quantità dei cloruri presenti.

1. Ricerca del limite di salatura. – La salatura tollerata per i vini comuni non deve superare una quantità di cloruri corrispondenti ad 1 gr. di cloruro di sodio per litro (2). Per constatare se questo limite è stato superato si prepara una soluzione di nitrato di argento capace di precipitare esattamente da un dato volume di vino la quantità di acido cloridrico corrispondente al limite accennato.

(1) Generalmente sono sufficienti 10 cm.^{3} della soluzione di cloruro di bario anche per i vini fortemente gessati.

(2) Il Reg. per l'applicazione del D. l. 12 aprile 1917 altre volte citato, all'art. 5 *a* dice: Sono considerati vini non genuini i vini contenenti cloruri, valutati come cloruro di sodio, in quantità superiore ad 1 gr. per litro, salvo i casi bene accertati di vini provenienti da terreni salmastri, nei quali casi serviranno di norma i dati riscontrati nelle analisi dei vini naturali ottenuti nei detti terreni.

Reattivo. – Gr. 14.53 di nitrato di argento puro fuso, si sciolgono in un litro di acqua distillata (1).

Modo di operare. – Cm.^{3} 50 di vino vengono fatti cautamente bollire in un bicchiere per circa 2 o 3 minuti. Si ritira dal fuoco e si aggiungono agitando ed a poco 2 cm.^{3} di acido nitrico concentrato puro. Questa quantità di acido basta generalmente perchè un vino anche intensamente colorato prenda un colore giallognolo, altrimenti si aggiunge ancora qualche goccia di acido. A questo punto si aggiungono 10 cm.^{3} della soluzione argentica, si agita e si lascia raffreddare, quindi si filtra: se il filtrato dà precipitato con il reattivo argentico, il vino è salato oltre il limite ammesso.

2. Determinazione dei cloruri. – Si trattano in una capsula di platino 50 cm.^{3} di vino, con una soluzione di soda caustica, sino a reazione leggermente alcalina (2), si evapora a secco, e si incenerisce il residuo con precauzione, seguendo le norme indicate alla pag. 196. Si riprendono le ceneri con acqua calda acidulata con acido nitrico, e nel liquido, che deve avere reazione nettamente acida, si determina il cloro.

a) *Volumetricamente* con il noto metodo di Volhard. Si aggiunge cioè un volume determinato di soluzione di nitrato di argento N/10, in eccesso rispetto il cloro da precipitare, e si determina l'eccesso, senza filtrare, per mezzo di una soluzione corrispondente di solfocianuro di ammonio, usando l'allume ferrico come indicatore. La differenza fra il volume di soluzione di nitrato d'argento aggiunto e quello rimasto, corrisponde al cloro contenuto nel saggio.

Cm.^{3} 1 della soluzione N/10 di nitrato di argento corrispondono a gr. 0.003545 di Cl. ed a gr. 0.0585 di cloruro sodico.

b) *Per pesata.* – La soluzione nitrica delle ceneri, filtrata, si aggiunge di un eccesso di soluzione di nitrato di argento e si procede secondo le solite norme. Dividendo il peso del cloruro di argento trovato per 2.453 si ottiene quello del cloruro di sodio contenuto nel saggio.

Questi procedimenti sono prescritti nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905).

17. Ricerca dei nitrati.

Si possono seguire i seguenti procedimenti:

1. Con la difenilammina. – Si utilizza la reazione dell'acido nitrico con la difenilammina disciolta in acido solforico, che si manifesta con una colorazione azzurra.

---

(1) Volendo utilizzare allo stesso scopo, invece di questa soluzione, una N/10 di nitrato di argento, basterà aggiungerne cm.^{3} 8.56 per gli stessi 50 cm.^{3} di vino.

(2) Si userà con vantaggio la soluzione alcalina N/4 con la quale si è determinata l'acidità del vino calcolandone il volume necessario.

Reattivo. – Si disciolgono gr. 0.1 di difenilammina in 100 cm.^{3} di acido solforico puro concentrato.

Modo di operare. – Si pongono in una capsula di porcellana 100 cm.^{3} di vino, se ne satura l'acidità con un leggero eccesso di calce sfiorita (1), si svapora a siccità, si stacca per quanto sia possibile il residuo dalle pareti della capsula, si aggiungono 30 cm.^{3} di alcool a 95°, si agita bene; dopo 10 minuti si filtra, raccogliendo il liquido in capsuletta di porcellana e si svapora a bagno-maria. Si aggiunge al residuo 1 cm.^{3} di acqua distillata e si fa cadere cautamente una metà del liquido sulla soluzione solforica di difenilammina, contenuta in un largo tubo da saggio. Se si ottiene una colorazione azzurra intensa, si allunga con acqua il liquido residuo e si ripete il saggio; così si acquista un criterio sulla quantità dei nitrati.

Essendo la reazione sensibilissima è necessario assicurarsi che nessuno dei reattivi adoperati contenga acido nitrico.

Questo procedimento è prescritto dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905), i quali danno anche un altro metodo di ricerca dell'acido nitrico, cioè quello col reattivo di Griess.

2. Con la riduzione a nitriti. – È fondato sulla riduzione dei nitrati in nitriti, per azione del solfato ferroso ed acido solforico, e sulla reazione colorata dell'acido nitroso in presenza di salda di amido jodurata.

Reattivi. – *a*) Salda d'amido jodurata: Gr. 1 di amido si sospendono in 100 cm.^{3} di acqua e si scalda a bagnomaria, agitando sino a scomparsa di grumi, vi si aggiungono gr. 4 di cloruro di zinco puro e si seguita il riscaldamento sul bagno-maria bollente per mezz'ora. Si lascia raffreddare e vi si scioglie un gr. di joduro di potassio.

b) Soluzione satura di solfato ferroso, che prima di adoperarla si fa bollire in presenza di un filo di ferro e qualche goccia di acido solforico puro.

Modo di operare. – Cm.^{3} 100 di vino vengono evaporati in un matraccio sino al volume di 10 cm.^{3}, si lascia raffreddare e si aggiungono 6 cm.^{3} della soluzione satura di solfato ferroso, e 4 cm.^{3} di acido solforico concentrato (2). Si unisce il matraccio ad un refrigerante verticale lungo circa 50 cm.^{3} e si scalda con precauzione e con piccola fiamma, evitando che la massa si rigonfi troppo. Il liquido che distilla, viene raccolto in due o tre provette ben pulite, nelle quali si sono ver-

(1) Preparata calcinando in crogiuolo marmo di Carrara ben scelto e idratando con acqua distillata.

(2) L'acido solforico deve esser esente di prodotti nitrosi; serve bene a tale scopo l'acido ottenuto col metodo di contatto.

sati 2–3 cm.³ della salda di amido jodurata, acidificata con 2 gocce di acido solforico diluito. Le provette si tengono inclinate affinchè il distillato scorra lungo le pareti. In presenza dei nitriti, nella zona di separazione fra la salda ed il distillato si ha la formazione di un anello azzurro.

Questo metodo può associarsi a quello precedente nel caso che si tratti di vini dolci, i quali rigonfierebbero notevolmente in presenza di acido solforico. A detto scopo, ottenuto il liquido alcoolico come è detto sopra al n. 1 lo si diluisce con poca acqua, si scaccia l'alcool, ed infine lo si distilla in presenza di solfato ferroso ed acido solforico, proseguendo come sopra al n. 2.

18. Determinazione dell'acido fosforico totale.

Il fosforo è presente nei vini sia sotto forma di fosfati di calcio, potassio, magnesio, ecc., sia sotto forma organica, probabilmente come glicerofosfato acido di potassio e di calcio. La pratica del fosfataggio, che si compie talvolta in sostituzione della gessatura, aumenta naturalmente la quantità di fosforo.

Per la determinazione del fosforo si può seguire uno dei due procedimenti seguenti:

1. Come pirofosfato di magnesio. – Questo procedimento è basato sulla ossidazione della sostanza organica del vino mediante acido nitrico e sul dosamento del fosforo come pirofosfato di magnesio.

Reattivi. – *a*) Soluzione di molibdato di ammonio preparata disciogliendo 150 gr. di questo sale in un litro di acqua a freddo, e versando la soluzione in un litro di acido nitrico di p. sp. 1.2.

b) Miscela magnesiaca. Si prepara sciogliendo in acqua 68 gr. di cloruro di magnesio e 165 gr. di cloruro ammonico, aggiungendo 260 cm.³ di ammoniaca di p. sp. 0.96 e portando ad un litro con acqua.

Modo di operare. – Cm.³ 200 di vino vengono evaporati in capsula di porcellana, a fuoco diretto, sino quasi a consistenza di sciroppo, il residuo viene ripreso con acido nitrico (D = 1.14) e la soluzione portata in un matraccio da mezzo litro, in modo che il volume del liquido con l'acido di lavaggio sia di 150 a 200 cm.³. Si fa evaporare cautamente il liquido fino a piccolo volume; si versano nel matraccio altri 80 a 100 cm.³ dello stesso acido e si seguita il riscaldamento fin quasi a portare il liquido a secco. Si ripete l'aggiunta di acido nitrico nel caso che il liquido sia bruno; si lascia quindi raffreddare e si aggiungono poscia 8–10 cm.³ di acido solforico concentrato. Si riscalda ed allora si verifica ben presto un forte sviluppo di vapori rossi e poi il liquido diventa scuro: si fanno cadere nel liquido raffreddato alcune gocce di acido nitrico conc., mantenendo il matraccio un po' inclinato.

Si torna a scaldare il liquido, il quale, o rimane chiaro, o ridiventa ben presto bruno; si aggiunge in questo ultimo caso ancora dell'acido nitrico cautamente e si ripete l'aggiunta dell'acido nitrico fino a che il liquido diventi bianco o leggermente giallognolo e perfettamente limpido. Dopo raffreddamento si aggiungono al piccolo volume del liquido nel matraccio (ben limpido ed incoloro) 50 cm.^{3} di acqua distillata, quindi a poco a poco dell'ammoniaca concentrata fino a reazione quasi neutra ed infine 100 cm.^{3} della soluzione molibdica, si scalda a bagno-maria e si lascia quindi a sè per circa 6 ore in luogo caldo. Si decanta quindi il liquido sopra un filtro, si lava per decantazione il precipitato, lo si scioglie in ammoniaca concentrata, e si filtra la soluzione ammoniacale per lo stesso filtro già adoperato, raccogliendola però in un altro bicchiere, e lavando con ammoniaca diluita. Si addiziona quindi cautamente la soluzione ammoniacale con acido cloridrico finchè comincia a formarsi un precipitato permanente, e dopo raffreddamento si aggiungono 5 cm.^{3} di ammoniaca e, a poco a poco ed agitando, 10 cm.^{3} di miscela magnesiaca, avvertendo di non toccare, colla bacchetta, le pareti del bicchiere. Si aggiungono infine 40 cm.^{3} di ammoniaca e si lascia in riposo per un giorno, quindi si filtra, si lava il precipitato con acqua addizionata di ammoniaca (1 p. d'ammoniaca di p. sp. 0.96 e 3 p. d'acqua), si secca e si calcina. Il peso del pirofosfato di magnesio ottenuto dai 200 cm.^{3} di vino, moltiplicato per 3.18775, dà l'anidride fosforica per litro di vino.

2. Come fosfomolibdato d'ammonio. – Si compie sulla soluzione nitrica delle ceneri, separando l'acido fosforico come fosfomolibdato d'ammonio.

Reattivo. – Gr. 40 di molibdato ammonico polverizzato si disciolgono in una miscela di cm.^{3} 320 di acqua e cm.^{3} 80 di ammoniaca al 20% (D = 0.925), e si versa questa soluzione in una miscela fredda di 480 cm.^{3} di acido nitrico al 30% (D = 1.18) e 170 cm.^{3} di acqua. Il reattivo deve essere lasciato in riposo per qualche giorno all'oscuro, prima di essere usato.

Modo di operare. – In una capsula di platino si evaporano 50 cm.^{3} di vino, addizionati con circa 1 gr. di un miscuglio di 1 p. di nitro e 3 p. di carbonato sodico; si carbonizza il residuo, si lava il carbone con acido nitrico diluito, si filtra il liquido acido in un bicchiere, si lava il carbone con acqua e lo si incenerisce insieme al filtro nella capsula stessa dopo averlo ben seccato in bagno d'aria, onde facilitare la calcinazione ed evitare perdite per proiezione. Si inumidiscono le ceneri con acido nitrico, si riprendono con acqua bollente, e si filtra la soluzione nel bicchiere stesso in cui si era già raccolto il primo filtrato acido, lavando più volte il filtro e la capsula con acqua calda.

Questo liquido acido si evapora sino al volume di circa 10 cm.,^{3} si lascia discendere la temperatura sino a 50°, e si aggiungono 50 cm.^{3} di una soluzione di molibdato ammonico, preparata come si è indicato e scaldata a 45°–50°.

Dopo qualche tempo si aggiungono ancora 7–8 gr. di nitrato ammonico, si agita per disciogliere il sale, e si riscalda per un'ora circa a 45–50° C.

Il precipitato di fosfomolibdato di ammonio così ottenuto, si raccoglie in un crogiolo di Gooch preparato con amianto e tarato, e si lava con acqua acidulata con l'1% di acido nitrico (D = 1.18) fino a quando una goccia del filtrato, evaporato sopra un vetro di orologio, non lascia più residuo; infine si pone il crogiuolo in una stufa e si scalda a 70°–80° fino a peso costante.

Il peso del fosfomolibdato di ammonio moltiplicato per il coefficiente 0.0378 dà il corrispondente peso di anidride fosforica dal quale con una proporzione si ha la quantità di anidride fosforica per litro.

Il primo procedimento è indicato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905); il secondo presenta il vantaggio di essere assai più rapido, pur essendo non meno esatto.

19. Ricerca dell'acido citrico.

Si utilizza la reazione Dénigés procedendo nel modo seguente:

Reattivi. – *a*) Soluzione di solfato di mercurio ottenuta disciogliendo in 100 cm.^{3} di acqua e 20 cm.^{3} di acido solforico conc., 5 gr. di ossido di mercurio.

b) Soluzione di permanganato potassico al 2%.

Modo di operare. – Si trattano 10 cm.^{3} di vino con circa un gr. di biossido di piombo, si agita, e si aggiungono 2 cm.^{3} della soluzione di solfato di mercurio. Si agita nuovamente e si filtra. A 5–6 cm.^{3} del filtrato, riscaldato all'ebollizione, si aggiunge una goccia della soluzione di permanganato, e dopo decolorazione se ne aggiungono successivamente e nello stesso modo altre 9 goccie. I vini normali dànno solo un leggero intorbidamento, quelli acidificati con acido citrico dànno un intorbidamento intenso od un precipitato bianco fioccoso, quando l'acido è presente nella quantità superiore a circa gr. 0.5 per litro. È opportuno eseguire dei saggi comparativi di controllo con vini naturali e addizionati di quantità note di acido citrico.

20. Ricerca degli acidi minerali liberi.

Questa ricerca si fa specialmente per l'acido solforico che è quello più comunemente aggiunto ai vini. Il metodo che si segue si basa sul

diverso andamento della variazione di conducibilità elettrica che si verifica in un vino naturale ed in un vino addizionato di acidi minerali quando vi si aggiungono delle piccole quantità di alcali caustici. L'aggiunta di un alcali ad un vino naturale provoca l'aumento della sua conducibilità, in un vino addizionato di acidi minerali provoca invece dapprima una diminuzione e solo in seguito si verifica un aumento il quale avviene quando tutto l'acido libero è saturato. Per eseguire questa ricerca (1) occorrono i seguenti apparecchi e reattivi:

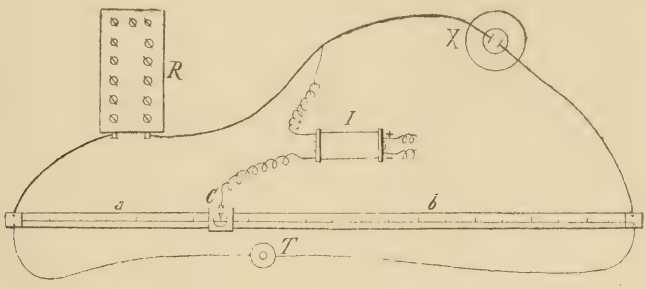

Fig. 45.

Apparecchi. – 1) Un ponte di Wheatstone (modificazione Kohlrausch) schematicamente rappresentato dalla fig. 45, che comprende:

a) Un piccolo rocchetto di induzione *I*, fornito di un interruttore che può vibrare molto rapidamente in modo da riprodurre un suono simile ad un ronzio.

b) Un filo di platino del diametro di circa 2/10 di mm., uniformemente calibrato e teso sopra un regolo della larghezza di 1 metro, diviso in millimetri, sul quale può scorrere un indice mobile *C*, che serve a stabilire il contatto col filo stesso.

c) Una cassetta di resistenza *R*, esattamente calibrata.

d) Un piccolo ricevitore telefonico *T*, a scatola.

2) Una cella *X*, formata da un recipiente cilindrico di vetro, del diametro di cm. 3.5, chiuso da un coperchio di ebanite, attraversato da un termometro diviso in decimi di grado, e da due tubicini di vetro ripieni di mercurio, alla cui estremità sono saldati alla distanza di circa 1 cm. due elettroidi *E*, *E*, di platino platinato (2) i quali possono

(1) Bosco G. e Belasio R.: *Annali di Chim. Appl.*, vol. V, pag. 233.

(2) Per ottenere la platinatura degli elettrodi si immergono in una soluzione di cloruro di platino al 3%, contenente il 0.02–0.03% di acetato di piombo, e si fa passare una corrente continua di 0.2–0.3 Amp. invertendo frequentemente i poli della corrente. Gli elettrodi così platinati devono avere colore nero-vellutato.

essere disposti orizzontalmente (V. la fig. 46) oppure verticalmente (V. la fig. 47).

3) Un termostato costituito da un bagno di acqua per mantenere costante la temperatura del liquido contenuto nella cella perchè, è condizione essenziale, per l'esattezza del saggio, che le varie letture vengano fatte alla stessa temperatura.

Reattivi. – Una soluzione decinormale di idrato potassico.

Disposizione degli apparecchi. – Il modo come i vari apparecchi debbono essere disposti è indicato schematicamente nella figura 45. La corrente alternata proveniente dal rocchetto di induzione *I*, fa capo

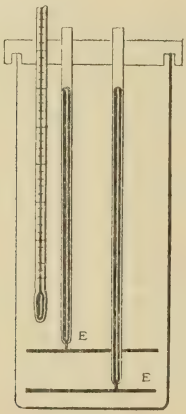

Fig. 46.

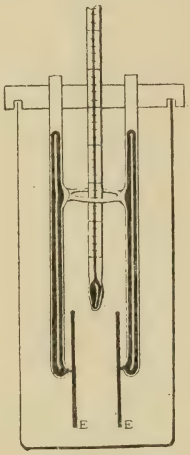

Fig. 47.

rispettivamente al contatto *C*, mobile sul regolo, ed al filo che mette in comunicazione il reostato *R*, con uno dei reofori della cella *X*, per diramarsi e dar luogo a due correnti diramate, di cui una percorre la resistenza nota *R*, ed il tratto *a* del filo di misura, e l'altra per mezzo di due fili di rame pescanti nei tubicini a mercurio, attraversa la cella *X* e percorre infine il rimanente tratto *b* del filo di misura.

Ai due estremi del filo di misura si collega il ricevitore telefonico *T*.

Nel suo insieme la disposizione degli apparecchi è rappresentata dalla fig. 48.

Modo di operare. – Si agita vivamente una certa quantità del vino in esame per eliminare la massima parte dell'anidride carbonica eventualmente presente, e dopo riposo se ne misurano esattamente 20 cm.^{3}, che si introducono in un palloncino tarato da 100 cm.^{3}, e si portano a volume con acqua distillata. Del vino così diluito se ne prelevano 25 cm.^{3}, e si introducono nella cella, osservando che nessuna bol-

licina gassosa rimanga aderente agli elettrodi. Si dispone quindi la cella entro il termostato, intercalandola nel circuito, ed allorchè la temperatura dell'elettrolita è divenuta costante, si mette in funzione il rocchetto, e si regola opportunamente la resistenza del reostato, levando il voluto numero di spine (nel caso della cella descritta, circa 150 ohm), in modo che il ricevitore telefonico dia il minimo suono allorchè l'indice mobile si trova all'incirca verso la metà del regolo. Si nota allora l'esatta divisione dal regolo corrispondente a questo punto.

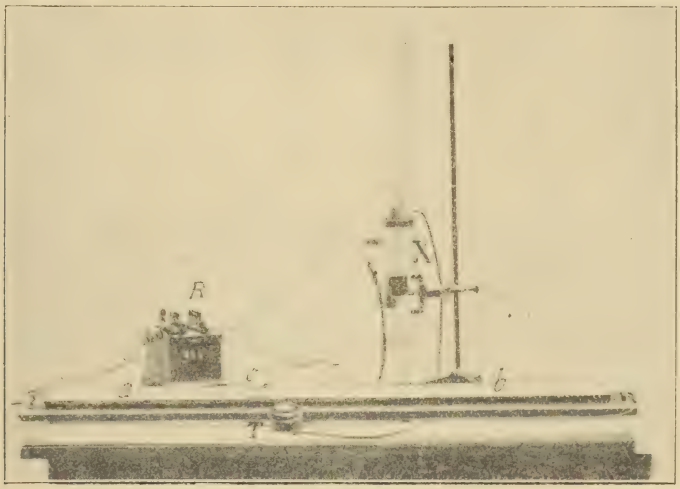

Fig. 48.

Si estrae poi con precauzione la cella dal termostato, dopo avere allontanato i reofori, e con cautela si aggiungono al liquido, mediante la pipetta graduata, cm.^{3} 0.1 di potassa caustica N/10, facendo in modo che l'estremità della pipetta venga a trovarsi, per quanto possibile, vicino alla superficie del liquido, toccando le pareti della cella stessa. Si agita, sempre curando che nessuna bollicina resti aderente agli elettrodi, si dispone nuovamente la cella nel termostato, e quando il liquido ha assunto esattamente la stessa temperatura che aveva quando si fece la prima osservazione, si procede alla seconda lettura, e si trova così la nuova divisione del regolo a cui il telefono dà il minimo di suono. Seguendo le norme suindicate, si procede all'aggiunta di un altro decimo di cm.^{3} della soluzione alcalina, e si compie una terza lettura. Questa operazione si ripete per un certo numero di volte, fino a quando cioè si è riusciti a bene caratterizzare le variazioni di conducibilità provocate dalle singole aggiunte del reattivo.

Si ottengono così i successivi valori di *a*, cioè le distanze, espresse in millimetri, che corrono fra l'estremità del regolo corrispondente allo zero della graduazione, ed i vari punti relativi al minimo del suono del telefono nelle singole letture.

Per conoscere l'andamento nella variazione di conducibilità provocate dall'aggiunta dell'alcali, non resta che a calcolare i valori del rapporto $\frac{a}{b}$, dove *b* è il complemento a 1000 di *a*. A maggiore comodità, il valore di questi rapporti trovasi già risolto nella tabella, nella quale sono indicati i rapporti relativi ai valori di *a* compresi fra 400 e 600 mm.

TABELLA XIX. *Calcolo dei rapporti* $\frac{a}{b}$

cm.	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
40	0.666	0.669	0.672	0.675	0.677	0.680	0.683	0.686	0.689	0.692
41	0.694	0.697	0.700	0.703	0.706	0.709	0.712	0.715	0.718	0.721
42	0.724	0.727	0.730	0.733	0.736	0.739	0.742	0.745	0.748	0.751
43	0.754	0.757	0.760	0.763	0.766	0.769	0.773	0.776	0.779	0.782
44	0.785	0.788	0.792	0.795	0.798	0.801	0.805	0.808	0.811	0.814
45	0.818	0.821	0.824	0.828	0.831	0.834	0.838	0.841	0.845	0.848
46	0.851	0.855	0.858	0.862	0.865	0.869	0.872	0.876	0.879	0.883
47	0.886	0.890	0.893	0.897	0.901	0.904	0.908	0.912	0.915	0.919
48	0.923	0.926	0.930	0.934	0.938	0.941	0.945	0.949	0.953	0.957
49	0.960	0.964	0.968	0.972	0.976	0.980	0.984	0.988	0.992	0.996
50	1.000	1.004	1.008	1.012	1.016	1.020	1.024	1.028	1.033	1.037
51	1.041	1.045	1.049	1.053	1.058	1.062	1.066	1.070	1.075	1.079
52	1.083	1.088	1.092	1.096	1.101	1.105	1.110	1.114	1.119	1.123
53	1.128	1.132	1.137	1.141	1.146	1.151	1.155	1.160	1.165	1.169
54	1.174	1.179	1.183	1.188	1.193	1.198	1.203	1.208	1.212	1.217
55	1.222	1.227	1.232	1.237	1.242	1.247	1.252	1.257	1.262	1.268
56	1.273	1.278	1.283	1.288	1.294	1.299	1.304	1.309	1.315	1.320
57	1.326	1.331	1.336	1.342	1.347	1.353	1.358	1.364	1.370	1.375
58	1.381	1.387	1.392	1.398	1.404	1.410	1.415	1.421	1.427	1.433
59	1.439	1.445	1.451	1.457	1.463	1.469	1.475	1.481	1.488	1.494
60	1.500	1.506	1.513	1.519	1.525	1.532	1.538	1.545	1.551	1.558

Per usare la tabella XIX si cercano nella prima colonna verticale le prime due cifre dei numeri letti sopra il regolo (corrispondenti ai cm.) e nella prima linea orizzontale l'ultima cifra letta (corrispondente ai millimetri). Nel punto di incrocio si trova il valore del rapporto cercato.

Se i valori relativi ai singoli rapporti *a* : *b*, sono sempre crescenti, il vino in esame non contiene acidi minerali liberi. Se invece i valori di questo rapporto, dapprima diminuiscono, per aumentare successiva-

mente solo dopo avere, aggiunto una opportuna quantità di reattivo, si dovrà concludere per la presenza di acidi minerali liberi.

Volendo render più manifesto l'andamento della variazione di conducibilità del vino si può rappresentarlo graficamente, riportando le differenze esistenti nel valore del rapporto $a : b$ dopo ogni singola aggiunta di reattivo sulle ordinate, e le quantità di reattivo aggiunte sulle ascisse, di un sistema di coordinate. Il vino naturale darà una linea ascendente, il vino con acidi liberi una linea dapprima discendente e poi ascendente.

ESEMPIO: 1° - 25 cm.³ di un vino rosso, diluito 1 : 5, presentarono nella lettura iniziale un valore di a uguale a mm. 490. Dopo ogni successiva aggiunta di cm.³ 0.1 di $KOH/10$ si ebbero rispettivamente i seguenti nuovi valori di a, in millimetri: 495; 500; 505; 510; 516; 521; 527.

I valori dei rapporti $a : b$ dedotti dalla tabella sono i seguent 0.960; 0.980; 1,000; 1.020; 1,041; 1.066; 1.088; 1.114.

Essi sono sempre crescenti: stanno cioè ad indicare che il vino *non* conteneva acidi minerali liberi,

2° - 25 cm.³ di un altro vino rosso, diluito 1 : 5, presentarono nella lettura iniziale un valore di a uguale a mm. 556. Dopo ogni successiva aggiunta di cm.³ 0.1 di $KOH/10$ si ebbero rispettivamente i seguenti nuovi valori di a: 554; 553; 552; 551; 551; 552; 554; 556; 559.

I valori dei rapporti $a : b$ dedotti dalla tabella sono i seguenti: 1.252; 1.242; 1.237; 1.232; 1.227; 1.227; 1.232; 1.242; 1.252; 1.268.

Essi sono dapprima decrescenti e poi ascendenti, per cui si deve concludere che il vino contiene acidi minerali liberi. (Infatti il vino era stato addizionato di gr. 0.75‰ di acido solforico).

Quando si abbiano tutti gli apparecchi a disposizione il saggio si presenta molto rapido ed è anche sufficientemente sensibile. Per il caso dell'acido solforico p. es. esso può svelarne l'aggiunta di quantità superiori a gr. 0.5‰.

21. Ricerca e determinazione delle sostanze antisettiche.

Le sostanze antisettiche più comunemente adoperate per conservare i vini sono l'anidride solforosa, l'acido salicilico, l'acido borico, i fluoruri, l'abrastolo, la formaldeide, l'urotropina. Il loro impiego è vietato ad eccezione dell'anidride solforosa che è permessa entro determinati limiti. Si ricercano, ed eventualmente si determinano, nei seguenti modi:

1. Anidride solforosa. – La sua determinazione è basata sulla trasformazione dell'anidride solforosa in acido solforico in presenza di una soluzione acquosa di jodio, e sul dosamento dello jodio occorso per detta ossidazione, o dell'acido solforico formatosi. Si deve tenere presente che l'anidride solforosa si ossida con grande facilità in contatto dell'aria, per cui deve essere determinata non appena aperta la bottiglia e senza filtrare il vino.

La determinazione dell'anidride solforosa si compie, sia per verificare se il vino ne contiene una quantità totale superiore al limite permesso o per constatare se la quantità di anidride solforosa rimasta libera supera quella tollerata (1).

a) Determinazione dell'anidride solforosa totale.

Reattivi. – 1. Soluzione N/20 di jodio contenente cioè gr. 6.33 di jodio per litro; per disciogliere lo jodio occorre aggiungere gr. 9.5 di joduro potassico per litro.

2. Soluzione di iposolfito sodico contenente gr. 12.40 del sale cristallizzato ($Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2 O$) per litro.

3. Salda d'amido preparata come è detto a pag. 000 del Vol. I.

Il titolo della soluzione di iposolfito sodico rispetto lo jodio si verifica nel seguente modo: Si pesano esattamente gr. 3.874 di bicromato potassico purissimo e se ne fa una soluzione acquosa che si porta al volume di un litro. Si misurano 20 cm.^{3} di questa soluzione e vi si aggiungano 10 cm.^{3} di una soluzione di joduro potassico al 10% e 5 cm.^{3} di acido cloridrico (D = 1.1) Si agita, si diluisce con circa 100 cm.^{3} di acqua e si titola lo jodio messo in libertà mediante la soluzione di iposolfito, usando come indicatore la salda d'amido. Sapendo che i 20 cm^3. della soluzione di bicromato hanno resi liberi dallo ioduro potassico esattamente gr. 0.2 di jodio, si calcola a quanto jodio corrisponde esattamente un cm.^{3} della soluzione di iposolfito. Conosciuto questo valore, si controlla la soluzione N/20 di jodio per averne il titolo esatto.

Modo di operare. – Un pallone di circa 300 cm.^{3} di capacità, a fondo rotondo ed a collo rinforzato, è chiuso con un tappo di caucciù a tre fori, per uno dei quali si fa passare un imbuto a rubinetto, per l'altro un tubo di vetro che finisce a punta e che arriva fin quasi al fondo del pallone e per il terzo un tubo di vetro che s'innesta ad un refrigerante perpendicolare a serpentino. L'estremo del refrigerante è unito, a perfetta tenuta, ad un tubo a bolle della capacità di 75 cm.^{3} ciascuna, o ad altro apparecchio di assorbimento.

Si scaccia completamente l'aria dall'apparecchio, facendo giungere in esso, pel tubo che va fino al fondo del pallone, una corrente di CO_2; si introducono nel tubo di assorbimento 50 cm.^{3} della soluzione titolata di jodio esattamente misurati, e per mezzo dell'imbuto a rubinetto si fanno cadere nel pallone 100 cm.^{3} del vino in esame e 2 cm.^{3} di acido cloridrico conc. seguitando moderatamente la corrente di CO_2; si scalda cautamente, e si distilla il vino a metà volume, senza mai interrompere

(1) Reg. per l'applicazione del D. l. 12 aprile 1917 concernente la preparazione, la vendita ed il commercio dei vini, Art. 56.

la corrente di CO_2. La soluzione di jodio, che deve essere ancora bruna, e le acque di lavaggio del tubo di assorbimento si versano in un bicchiere ed il liquido vien titolato con la soluzione di iposolfito, in presenza di salda d'amido.

Il numero di centimetri cubici di soluzione di iposolfito adoperato, si sottrae da quello che è necessario per ridurre lo jodio contenuto in 50 cm.^{3} della soluzione, e si ha così il numero di cm.^{3} di soluzione di iposolfito corrispondente allo jodio ridotto dall'anidride solforosa. Conoscendo il titolo della soluzione di iposolfito rispetto allo jodio, si calcola il numero di cm.^{3} di soluzione di jodio ridotto dall'anidride solforosa del vino. Moltiplicando questo numero per 0.016 si ottiene la quantità di anidride solforosa totale esistente in un litro di vino.

Se per la corrente troppo viva di anidride carbonica si teme una perdita di jodio, il liquido del tubo di assorbimento viene versato con le acque di lavaggio in un matraccio che si collega ad un refrigerante ascendente. Si fa bollire per un quarto d'ora e si precipita quindi l'acido solforico con cloruro di bario, osservando le norme ordinarie. Il peso del solfato di bario moltiplicato per 2.744 dà il peso di anidride solforosa per litro di vino.

b) Determinazione dell'anidride solforosa combinata (1). – Si determina dopo di avere trasformato, direttamente nel vino, l'anidride solforosa libera in acido solforico, mediante una soluzione di jodio.

Reattivi. – 1. Una soluzione acquosa di jodio che contenga gr. 2.5 di jodio per litro, sciolti mediante l'aggiunta di gr. 3.5 di joduro potassico.

2. Una soluzione di arsenito di sodio preparata disciogliendo un grammo di acido arsenioso e 3 grammi di carbonato sodico puro in 600–700 cm.^{3} di acqua, scaldando sino a soluzione completa, e portando la soluzione fredda ad un litro con acqua distillata. La soluzione 1 di jodio e la soluzione 2 di arsenito devono corrispondersi a volumi uguali.

3. Una soluzione di jodio N/20; una soluzione di iposolfito sodico N/20; della salda d'amido preparata come è detto più sopra in *a*).

Modo di operare. – Sopra 10 cm.^{3} di vino si determina dapprima quale volume della soluzione n. 1 di jodio occorre all'incirca per ossidare l'anidride solforosa libera (indicatore: salda d'amido). Se il vino è rosso e molto colorato, lo si diluisce opportunamente. Conosciuto questo volume si misurano 100 cm.^{3} di vino in un pallone disposto come nella determinazione precedente *a*, vi si aggiungono 2 cm.^{3} di acido cloridrico conc. e quindi il volume necessario della soluzione di jodio. Si attende qualche minuto e si aggiunge allora un volume della solu-

1 Mathieu et Billon. Vedi U. Gayon et J. Laborde, Les Paris et Liège, 1912, pag. 148.

zione di arsenito sodico corrispondente a quello della soluzione di jodio adoperata, e capace quindi di distruggere la totalità dello jodio aggiunto. Si determina quindi l'acido solforoso combinato e che non è stato attaccato dallo jodio, procedendo come è descritto in *a*), e titolando infine lo jodio rimasto nel tubo di assorbimento o determinando la quantità di acido solforico formatosi.

c) DETERMINAZIONE DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA LIBERA. – Si calcola facendo la differenza fra la quantità di anidride solforosa totale ottenuta nella determinazione *a*), e quella combinata avuta secondo *b*).

Come controllo si potranno determinare i solfati, sia nel residuo della distillazione nella determinazione dell'anidride solforosa totale *a*), che in quello dell'anidride solforosa combinata *b*). La differenza fra queste due quantità rappresenterà i solfati corrispondenti all'anidride solforosa libera. Dal peso del solfato di bario moltiplicato per 2.744 si ottiene la corrispondente quantità di SO_2 per litro.

Questi procedimenti che sono quelli più recentemente studiati, diversificano alquanto da quelli indicati nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905).

2. Acido salicilico. – Si utilizza la caratteristica colorazione violetta che dà questo acido in presenza di un sale ferrico, operando nel modo seguente:

In un agitatore cilindrico si introducono 50 cm.^{3} di vino, acidulati con qualche goccia di acido cloridrico diluito, e 50 cm.^{3} di una miscela a volumi uguali di etere di petrolio ed etere solforico, e si mescolano i liquidi, capovolgendo molte volte l'agitatore, evitando però che i liquidi si emulsionino. Quando il liquido etereo si è completamente separato, si filtra attraverso un filtro asciutto, e si lascia evaporare spontaneamente. Il residuo secco si discioglie in pochi cm.^{3} di acqua aggiungendovi poi a goccia a goccia una soluzione neutra di cloruro ferrico così diluita da avere un colore appena sensibile (si può anche usare una soluzione diluita di allume ferrico). Una colorazione violacea ben netta indica la presenza di acido salicilico.

Se l'aggiunta del reattivo ferrico produce una colorazione brunastra dovuta alla presenza di tannino passato in soluzione, e che può mascherare quella dell'acido salicilico, è necessario ripetere l'estrazione, sul residuo ottenuto, dopo averlo acidificato con qualche goccia di acido cloridrico diluito.

Questo procedimento corrisponde a quello indicato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*, il quale prescrive però come solvente il solfuro di carbonio.

Sebbene alcuni vini naturali contengono sostanze che possono dare debolmente una colorazione violetta, pure se si è ottenuto una *netta* reazione positiva, con il procedimento descritto, si potrà affermare la presenza di acido salicilico.

3. Acido borico. – Si utilizza la colorazione rosso aranciata che assume la curcumina in presenza di una soluzione borica resa acida per acido cloridrico.

a) Ricerca qualitativa. – 50 cm.^{3} di vino vengono evaporati in capsula di platino ed inceneriti in presenza di carbonato sodico. La cenere si riprende con 5 cm.^{3} di acido cloridrico diluito al 10%, e nella soluzione si bagna una striscia di carta alla curcumina (1) la quale si dissecca a bagno maria sopra un vetro di orologio. Se la cartina assume un colore rosso-aranciato, che passa ad azzurro-nerastro con una goccia di soluzione al 2% di carbonato sodico secco, è presente acido borico.

Questo saggio non è sensibile che in presenza di almeno un milligrammo di acido borico nella soluzione cloridrica. Perciò se esso risulta positivo è da ritenersi che l'acido borico fu appositamente aggiunto al vino, non essendo il saggio così compiuto sensibile alle tracce di acido borico che si possono riscontrare in alcuni vini naturali provenienti da regioni vulcaniche (sino a gr. 0.002 per litro).

b) Determinazione quantitativa. – Si compie mediante il confronto della colorazione data dalla soluzione cloridrica delle ceneri in presenza di curcumina, con soluzioni contenenti quantità note di acido borico.

Cm.^{3} 100 di vino vengono resi leggermente alcalini con soluzione al 10 per cento di carbonato sodico purissimo, si evaporano a secco a bagno-maria e si calcinano fino a che le ceneri siano perfettamente libere da carbone. Le ceneri si trattano con 5 cm.^{3} di acido cloridrico diluito al 10% e la soluzione si versa in un tubo da saggio; la capsula si lava con 15 cm.^{3} di alcool a 95°, si unisce questo liquido al liquido precedente; in ultimo si aggiungono 15 cm.^{3} d'acido cloridrico (D = 1.19) e si lascia raffreddare il miscuglio. Dopo raffreddamento si tratta la soluzione con 0.2 cm.^{3} di soluzione alcoolica di curcumina pura all'1‰ (1), si agita e si lascia in riposo all'oscuro per mezz'ora. Allora si nota il colore della soluzione, che varia, secondo la quantità di acido borico, da un roseo pallido ad un bel rosso intenso. Se l'acido borico non è presente il liquido rimane colorato in giallo.

Se il saggio riesce positivo, si prepara una soluzione di acido borico all'1%, e partendo da quantità determinate di questa soluzione, che si trattano con le stesse quantità di acido, alcool e curcumina indicate nel saggio, si forma una scala cromatica finchè una prova presenta una colorazione ugualmente intensa a quella della soluzione in esame. Si può così stabilire la quantità di acido borico contenuta nel vino.

(1) Per la preparazione di queste cartine reattive vedasi nota all'art. Carni insaccate, in questo Vol.

Nel caso che le ceneri, trattate con acido cloridrico, rivelino la presenza di una quantità di ferro abbastanza elevata, allora conviene eliminare il ferro per avere risultati esatti. Si procede perciò nel seguente modo: le ceneri, acide per acido cloridrico, si trattano con soluzione di idrato sodico fino a reazione alcalina per precipitare il ferro; la miscela si riscalda, si filtra, si lava con acqua bollente fino a che il filtrato non abbia più reazione alcalina, il liquido si evapora a secco e sul residuo si eseguisce il trattamento come si è detto sopra.

Questi procedimenti sono indicati nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

4. Fluoruri. – Si ricercano i fluoruri mettendone in libertà l'acido fluoridrico, e caratterizzandolo per la sua azione corrosiva sul vetro, seguendo le indicazioni di Blarez-Vandam (1) e procedendo nel seguente modo:

Cm.^{3} 100 di vino vengono aggiunti a freddo di qualche goccia di una soluzione al 20% di solfato di soda, e di cm.^{3} 10 di una soluzione al 10% di acetato di bario. Si agita e si lascia riposare per 12 ore, dopo di che si ottiene generalmente un liquido limpido, mentre si deposita un voluminoso precipitato; si decanta allora la massima parte del liquido. Se invece il liquido decantato è ancora torbido, viene fatto bollire e quindi si filtra a caldo. In entrambi i casi il precipitato rimasto sul fondo del recipiente viene raccolto sopra un filtro che sarà beninteso quello che ha servito eventualmente a filtrare il liquido. Questo precipitato viene lavato con poca acqua distillata, seccato in stufa a 100–110°, ed incenerito con il filtro in un crogiuolo di platino.

Si aggiungono allora alle ceneri una o due gocce di acqua, e qualche goccia di acido solforico concentrato; immediatamente si pone sui bordi del crogiuolo un anello di gomma e su di esso una sottile lastra di vetro spalmata sulla superficie rivolta verso l'interno del crogiuolo, di uno strato di cera carnauba o di paraffina ad alto punto di fusione, sul quale strato si è inciso con una punta di legno una iscrizione qualsiasi. L'anello di gomma serve per assicurare l'aderenza perfetta fra i bordi del crogiolo e la lastra di vetro, essendo assolutamente necessario evitare la perdita di vapori di acido fluoridrico. Il crogiolo così preparato si pone sopra un cartone di amianto, che si scalda moderatamente con una piccola fiamma per circa mezz'ora. Per impedire la fusione della paraffina, si pone sulla lastra di vetro della carta da filtro imbevuta di acqua e su di essa un piccolo bicchiere di vetro sottile contenente acqua e frammenti di ghiaccio.

Trascorsa la mezz'ora, si toglie il vetro, lo si scalda per fondere ed asportare la paraffina, lo si pulisce con un panno morbido imbevutio di etere di petrolio, e si osserva se l'iscrizione è rimasta incisa sul vetro. Se il vino contiene fluoruri aggiunti la corrosione del vetro deve appa-

(1) *Ann. de chim. analyt.*, 1905, pag. 73; 1907, pag. 406. *Ann. des Falsifications*, 1909 - 2 - pag. 160.

rire bene visibile ad occhio nudo, e persistente. Non si deve dare valore a quell'immagine che apparisse eventualmente alitando sul vetro per sparire man mano che il vetro si asciuga.

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905) danno un procedimento analogo, precipitando però con acqua di calce. Inoltre essi danno altri due procedimenti; uno basato sulla formazione di fluoruro di silicio in presenza di silice e quindi sulla caratterizzazione dell'acido idrofluosilicico formatosi in presenza di acqua facendone il sale di sodio ed osservando al microscopio; l'altro basato sulla stessa reazione e sulla formazione della silice gelatinosa dal fluoruro di silicio in presenza di acqua.

5. Abrastol. (β- naftolsolfonato di calcio). – Si ricerca decomponendolo mediante lunga ebollizione con acido cloridrico, in solfato di calcio, acido solforico e β- naftolo, ed identificando quest'ultimo.

Si fanno bollire 200 cm.^{3} di vino, addizionati di 8 cm.^{3} di acido cloridrico, per un'ora con refrigerante a ricadere; ovvero si riscaldano per 3 ore a bagno-maria. Dopo raffreddamento si agita il liquido con 50 cm.^{3} di etere di petrolio, si filtra lo strato etereo e lo si evapora su b. m. a temperatura il più possibilmente bassa. Si discioglie il residuo dell'evaporazione in 10 cm.^{3} di cloroformio, si porta la soluzione in un tubo da saggio, vi si aggiunge un pezzetto di potassa caustica ed alcune gocce d'alcool, e si scalda all'ebollizione per due minuti. Se era presente l'abrastol, questo, col trattamento precedentemente indicato, dà origine a β-naftolo, il quale con la potassa dà una colorazione azzurra intensa che volge rapidamente al bruno e poi al giallo.

Se il vino contiene solo piccola quantità di abrastol, il cloroformio si colora in verdognolo, ed il pezzetto di potassa soltanto si ricopre di una tinta azzurra.

Questo metodo è prescritto nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

6. Formaldeide. – Si ricerca nelle prime porzioni del distillato di 100 cm.^{3} di vino, mediante le reazioni caratteristiche della formaldeide (V. Birra pag. 173).

I vini possono inoltre contenere della formaldeide proveniente dalla aggiunta di urotropina (esametilentetramina) che serve a desolfitarli. In questo caso si opera nel seguente modo: Cm.^{3} 50 di vino vengono acidificati con 10 goccie di acido solforico e distillati lentamente. Si trascurano i primi 10 cm.^{3} di distillato, e sui 20 cm.^{3} seguenti divisi in due frazioni si compiono le reazioni della formaldeide.

22. Ricerca delle sostanze dolcificanti artificiali.

Queste sostanze dolcificanti artificiali sono specialmente la saccarina e i saccarinati e la dulcina o sucrolo.

1. Saccarina. – Per la ricerca e determinazione di questa sostanza che è quella più comunemente aggiunta ai vini, si procede nel seguente modo:

Cm.^{3} 250 di vino, misurati con un palloncino graduato, si versano in una capsula di porcellana, si evaporano a b. m. sino a circa metà volume, onde scacciarne l'alcool, ed il residuo si trasporta nel palloncino che ha servito alla misurazione, lavando a più riprese la capsula con acqua. Il liquido, ancora caldo, si acidifica con 3 cm.^{3} di acido acetico concentrato, quindi si raffredda e si aggiungono 20 cm.^{3} di una soluzione di acetato neutro di piombo al 20% (1).

Si lascia a sè per circa mezz'ora, si elimina l'eccesso di piombo mediante l'aggiunta di 40 cm.^{3} di una soluzione contenente 10% di fosfato di sodio e 10% di solfato di sodio; si completa il volume di 250 cm.^{3} mediante acqua distillata, si agita, si lascia deporre il precipitato e quindi si filtra attraverso filtro asciutto raccogliendo esattamente 200 cm.^{3} di filtrato.

Questo liquido si concentra a b. m. sino a circa 60–70 cm.^{3} e lo si trasporta in un imbuto separatore, ove viene acidificato con 10 cm.^{3} di acido fosforico diluito (1 : 3), e sbattuto energicamente con circa 100 cm.^{3} di un miscuglio a volumi uguali di etere solforico e benzolo cristallizzabile. Si attende che i due strati liquidi siano bene separati e si fa uscire il liquido acquoso sottostante, raccogliendolo in un matraccio. Con un dolce movimento rotatorio dell'imbuto, e scuotendolo leggermente, si cerca poi di far colare al fondo le goccioline acquose acide che ne bagnano le pareti, per riunire anche queste alla porzione acquosa tolta dapprima. Si versa allora il miscuglio di etere e benzolo in un altro imbuto separatore, e quindi si ripete ancora una o due volte, sul liquido acquoso, lo stesso trattamento di estrazione, riunendo ciascuna volta il liquido etereo solvente a quello della prima estrazione. Questi liquidi riuniti insieme si lavano sbattendoli energicamente con pochi cm.^{3} di acqua, e, dopo la separazione e l'allontanamento di questa, si filtrano attraverso doppio filtro asciutto, raccogliendo il filtrato in una bevuta.

Si distilla gran parte del filtrato, ed il liquido restante si versa in una capsula di porcellana, lavando bene il matraccio con qualche cm.^{3} di distillato, e si evapora a secco su b. m. Il residuo si discioglie a caldo in circa 50 cm.^{3} di acqua distillata, e mantenendo sempre la capsula sul b. m. bollente, vi si lascia cadere goccia a goccia, una soluzione, all'incirca normale, di permanganato potassico, agitando con una bacchettina. L'aggiunta del permanganato, che si fa allo scopo di distrug-

(1) A. Bianchi e E. Di Nola: *Boll. Chim. Farmaceutico*, XLVII, pag. 559.

gere alcune sostanze estratte eventualmente insieme alla saccarina, si tralascia allorchè il liquido assume una colorazione rosea persistente per qualche minuto.

Il liquido ottenuto con questo ultimo trattamento viene filtrato, raccogliendolo in un imbuto separatore, acidificato con acido fosforico diluito, e sbattuto energicamente con un volume eguale di etere solforico. Procedendo nel modo indicato, si ripete questa estrazione per due o tre volte, ed i liquidi eterei riuniti insieme si lavano sbattendoli con 3–4 cm.^{3} di acqua. Dopo l'allontanamento dell'acqua di lavaggio, si versa il liquido in una bevuta, se ne distilla la maggior parte, ed il residuo lo si trasporta in una capsula di vetro tarata, lavando accuratamente il matraccio con qualche cm.^{3} del distillato. Si evapora infine, a dolce calore, su b. m., si pesa il residuo, e lo si rapporta ad un litro moltiplicando per 5.

Una volta pesato il residuo si assaggia, per constatare se esso presenta o no il sapore dolce caratteristico e persistente della saccarina. Se questo sapore manca, il vino non conteneva saccarina, se invece il residuo è dolce persistente per quanto si possa già essere sicuri della presenza di una sostanza dolcificante artificiale, si procede alla identificazione della saccarina nei seguenti modi:

a) *Col punto di fusione.* – Se il residuo è in quantità sufficiente, se ne verifica il punto di fusione (che per la saccarina è di 224°), sottoponendolo eventualmente ad una nuova cristallizzazione se non è perfettamente incoloro e cristallino.

b) *Con la trasformazione in acido salicilico.* – A questo scopo si scioglie una certa quantità del residuo dolce in pochi cm.^{3} di alcool ed a questo liquido alcoolico, contenuto in un tubo di saggio, si aggiunge un piccolo frammento di soda caustica e si scalda in un bagno di paraffina, dapprima lentamente per scacciare l'alcool, indi rapidamente sino ad una temperatura di 260° circa che si mantiene per qualche minuto. Si lascia quindi raffreddare ed il residuo si discioglie in poca acqua. La soluzione si mette in un piccolo imbuto separatore; si acidifica leggermente, ma nettamente, con acido solforico diluito, e si estrae l'acido salicilico così formato, sbattendo il liquido con un uguale volume di etere solforico. Si evapora cautamente la soluzione eterea e sul residuo si versa una soluzione diluitissima e di fresco preparata di cloruro ferrico. Se nel vino era presente saccarina si otterrà la colorazione violetta caratteristica data dall'acido salicilico formatosi per azione dell'alcali sulla saccarina stessa.

c) *Con la ricerca dello zolfo.* – Lo zolfo contenuto nella saccarina (Sulfimide benzoica), si trasforma in acido solforico mediante fusione con nitrato potassico e carbonato sodico puro ed operando come segue:

Si tratta la rimanente porzione del residuo dolce con qualche cm.^{3} di una soluzione diluita di carbonato sodico; si filtra in capsula di platino, si porta a secco, si mescola il residuo con 4–5 volte il suo peso di carbonato sodico in polvere, e si versa il miscuglio a poco a poco nel nitro fuso.

Dopo raffreddamento si riprende il prodotto della reazione con acqua, si acidifica con acido cloridrico e nella soluzione si ricerca l'acido solforico con il cloruro di bario.

Il metodo esposto vale naturalmente, sia per la ricerca della saccarina, sia dei suoi composti, fra i quali i più usati sono il saccarinato di sodio, quello di ammonio e di magnesio.

Il procedimento indicato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*, pure essendo basato sullo stesso principio di estrazione della saccarina per mezzo di solventi, è alquanto diverso da quello suesposto, ma esso, oltre non dare un prodotto finale così puro, presenta spesso l'inconveniente di dar luogo ad una emulsione fra il vino ed il liquido solvente per cui quest'ultimo difficilmente si può separare.

2. Dulcina. – Quando si sia esclusa, con le reazioni sopraindicate, la presenza di saccarina ed il residuo della estrazione con il miscuglio etereo-benzolico, sia tuttavia dolce, si procederà alla ricerca delle altre sostanze dolcificanti artificiali tra le quali la dulcina.

Per questa ricerca, su un'altra porzione di vino (250–500 cm.^{3}), si segue lo stesso metodo usato per l'estrazione della saccarina, sino ad ottenere il residuo dell'evaporazione del miscuglio di etere e benzolo; in questo residuo si identifica la dulcina nei modi seguenti:

a) Una parte del residuo si scalda per breve tempo e cautatamente con due gocce di fenolo e due di acido solforico concentrato: lo sciroppo, di colore rosso bruno, si diluisce con alcuni cm.^{3} di acqua, si porta in un tubo da saggio e su di esso si fanno cadere alcune goccie di ammoniaca o di liscivia di soda; nella zona di contatto del liquido acido con quello alcalino si formerà, se è presente dulcina nel residuo, una colorazione bleu, o bleu violetta a seconda che si è adoperato ammoniaca o soda.

b) Un'altra parte del residuo si sospende in 5 cm.^{3} di acqua, si tratta con 2–4 goccie di una soluzione di nitrato mercurico (1) e si scalda per 5–10 minuti all'ebullizione. In presenza di dulcina il liquido diviene violaceo; per aggiunta di perossido di piombo la colorazione passa nettamente al violetto.

(1) Gr. 1 di ossido giallo di mercurio, di fresco precipitato, si sciolgono in acido nitrico, si trattano con soluzione di soda caustica sino ad avere formazione di una piccola quantità di precipitato, si diluisce con acqua a 15 cm.^{3} e si decanta.

Il procedimento indicato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*, fa l'estrazione del vino, dopo averlo evaporato a secco in presenza di carbonato piombico, con alcool; la soluzione alcoolica viene evaporata, ed il residuo secco estratto con etere; la soluzione eterea viene evaporata e sul residuo si fanno le reazioni *a*, *b*, sopraindicate.

23. Ricerca e determinazione dei metalli estranei.

Si possono trovare nel vino dei metalli provenienti da alcune pratiche enologiche non ammesse (alluminio, per la presenza di allume, bario, stronzio), oppure da recipienti in cui il vino ha soggiornato o dalle miscele adoperate per combattere le malattie della vite (rame, piombo, zinco).

La loro ricerca può risultare in generale dall'analisi qualitativa coi soliti metodi dell'analisi sistematica delle ceneri, particolarmente poi si fa nel seguente modo:

1. Allume. – Si suole aggiungere allume ai vini allo scopo di ravvivarne il colore, di chiarificarli, e di impartire loro un sapore più astringente e spesso per mascherare l'annacquamento. Per determinarlo, si precipita l'alluminio dell'allume sotto forma di ossido idrato, pesandolo poi come ossido ($Al_2 O_3$) (1).

Cm.^{3} 500 di vino si evaporano a secco e si carbonizza il residuo. La massa carboniosa polverizzata si tratta con acido cloridrico diluito e si fa bollire per qualche minuto. Si filtra e si lava il residuo con acqua calda acidulata con acido cloridrico. Il liquido filtrato raccolto in capsula di platino o di porcellana viene scaldato all'ebollizione ed aggiunto di un eccesso di idrato sodico purissimo.

Rimangono così indisciolti l'idrossido di ferro ed i fosfati alcalino-terrosi, mentre l'allumina passa in soluzione. Dopo conveniente riposo a bagno-maria, si filtra e si lava con acqua calda, raccogliendo quindi in capsula di platino o di porcellana. Al filtrato si aggiunge un eccesso di cloruro ammonico e si fa bollire per 2–3 minuti. Precipita così l'alluminio sotto forma di ossido idrato, che si raccoglie sopra un filtro collocato in un imbuto munito di un piccolo cono di platino e si lava con acqua calda contenente disciolto un po' di cloruro ammonico ed ammoniaca, esercitando in fine del lavaggio una leggera aspirazione per mezzo di una pompa.

Si scioglie allora il precipitato in poco acido cloridrico diluito e caldo, e nella soluzione cloridrica si precipita a caldo l'idrato di alluminio, con cloruro ammonico ed ammoniaca. Si lascia riposare e si fil-

(1) Nell'esame di un vino che si sospetta aggiunto di allume ha notevole importanza l'analisi dell'eventuale sedimento che esso può presentare, e nel quale viene a depositarsi, con il tempo, gran parte dell'alluminio, sotto forma di fosfato di alluminio insolubile.

tra per decantazione, raccogliendo il precipitato sopra un filtro, lavando con acqua calda leggermente ammoniacale. Infine si essica, si calcina in crogiolo di platino alla soffieria per 10 minuti e si pesa.

Moltiplicando per 2 il peso trovato si ha la quantità di ossido di alluminio ($Al_2 O_3$) contenuto in un litro di vino, dalla quale si deduce la quantità contenutavi normalmente (gr. 0.01 — 0.04 di $Al_2 O_3$ per litro). Il resto si calcola come allume.

Questo procedimento corrisponde a quello dei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

2. Piombo, rame, zinco. – La ricerca di questi metalli si deve fare sopra una quantità sufficiente di vino, da 500 a 1000 cm.³ Questi si evaporano sino a piccolo volume, si addizionano di un eccesso di acido cloridrico, e, scaldando a bagno-maria, di clorato potassico a piccole porzioni sino ad avere un liquido per quanto possibile scolorito. Questo liquido, il quale contiene disciolti i metalli accennati eventualmente presenti, viene sottoposto a caldo, dopo una opportuna diluizione con acqua, all'azione di una corrente di acido solfidrico. Se si ottiene un precipitato, che conterrà i solfuri di piombo e di rame, si raccoglie sopra un piccolo filtro, mentre il liquido filtrato si conserva per la ricerca dello zinco secondo *c*). Detto precipitato lavato con acqua solfidrica e seccato, si calcina insieme al filtro in una capsulina di porcellana. Il residuo, ripreso con una piccola quantità di acido nitrico (D = 1.2), si riscalda leggermente, si diluisce con poca acqua e si filtra raccogliendo il liquido in una capsulina di porcellana che si adopera per la ricerca del piombo, come è detto in *a*), e per la ricerca del rame, come è detto in *b*).

a) *Ricerca del piombo.* – Al liquido filtrato si aggiungono 1 o 2 cm.³ di acido solforico diluito, e si evapora sino a sviluppo di fumi bianchi. Se vi è presenta piombo esso viene precipitato sotto forma di solfato. Per confermarne la sua presenza, si raccoglie questo precipitato, lo si scioglie in pochi cm.³ di una soluzione calda e concentrata di tartrato ammonico e poi si saggia con cromato potassico.

b) *Ricerca del rame.* – Il liquido filtrato ottenuto dalla separazione del solfato di piombo eventualmente presente, viene alcalinizzato con ammoniaca. In presenza di rame si avrà una colorazione azzurra più o meno intensa. Per conferma si acidifica una parte di questo liquido con acido acetico e si precipita il rame mediante una goccia di ferrocianuro potassico.

c) *Ricerca dello zinco.* – Il liquido filtrato dalla separazione dei solfuri di piombo e di rame si fa bollire sino ad eliminazione dell'idrogeno solforato, e vi si aggiungono una o due gocce di acido nitrico per ossidare le traccie di ferro presenti. Si alcalinizza quindi con ammo-

niaca per separarne i fosfati, si filtra ed il filtrato acidificato con acido acetico viene in parte sottoposto all'idrogeno solforato con che si otterrà in presenza di zinco un precipitato bianco di solfuro, ed in parte si saggia con una goccia di ferrocianuro potassico.

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* danno la ricerca del rame e del mercurio indicando il metodo elettrolitico.

3. Bario e stronzio. – La cenere di 100 cm.^{3} di vino, preparata nel modo noto, vien ripresa con una soluzione diluita di acido cloridrico; la soluzione filtrata, il filtrato evaporato a secco ed esaminato allo spettroscopio per il bario e lo stronzio. Se essi sono presenti, si determinano secondo i procedimenti noti.

Questo procedimento è prescritto nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

24. Esame microscopico.

Si compie direttamente sopra una goccia del vino se questo è molto torbido, oppure sopra una goccia del deposito avuto mediante il riposo o la centrifugazione. Con un ingrandimento di 500 diametri si cercano le zone più convenienti per l'osservazione, ma per l'esame dei bacteri più piccoli occorre un ingrandimento di circa 1000 diametri.

Volendo fissare e colorire i fermenti, si procede nel seguente modo: Una goccia del vino o del residuo posta sul vetrino porta-oggetti, si evapora sopra una lamina di amianto scaldata a 60°. Il residuo secco viene quindi passato rapidamente sopra la fiamma di un becco Bunsen osservando di non causare alcun imbrunimento. Si lascia raffreddare e si immerge il vetrino per 5 minuti in una soluzione acquosa di fucsina o meglio di violetto di genziana preparata mescolando 10 cm.^{3} di una soluzione satura di violetto in alcool a 95° con 100 cm.^{3} di acqua, ed aggiungendo 1 gr. di fenolo. Si lava quindi cautamente con acqua, che asporta l'eccesso di colore lasciando aderenti sul vetrino i microrganismi colorati.

Dei diversi microorganismi che causano le alterazioni e le malattie dei vini, solo quelli che producono la fioretta e lo spunto, sono indentificabili con sicurezza.

La *fioretta* è dovuta al Micoderma vini, che si presenta di forma ellittica con due o tre vacuoli nettamente visibili.

Lo *spunto* od acescenza è causata dal Micoderma aceti, di forma ovale con una netta strozzatura nel mezzo che lo fa assomigliare ad un 8. Esso è di dimensioni notevolmente minori (circa 10 volte) che non il precedente. Talora parecchi individui sono riuniti a catenella.

Riguardo gli altri fermenti, che sono causa di ben più gravi alterazioni del vino, quali l'agro-dolce, il girato e l'amaro, si è ancora incerti sulla loro identità, poichè dalle ultime ricerche sembrerebbe che essi siano capaci di diversa funzione e cioè di trasformare le sostanze in varî prodotti, causando quindi l'una o l'altra delle malattie, a seconda delle loro condizioni di vita.

Nei vini malati di agro-dolce si notano principalmente dei bacteri cilindrici, con estremità arrotondata, larghi 2μ, lunghi il doppio, talora riuniti a catena; nei vini *girati o incerconiti*, si trovano micorganismi a forma di bastoncini o filamenti di aspetto rigido, talora riuniti per le estremità, talora piegati a ginocchio; nei vini affetti dalla malattia dell'*amaro* si riscontrano bacilli lunghi 5–6μ, esili, rigidi, talora riuniti e incrostati dalla materia colorante del vino.

***

Le *deduzioni* che più importa poter fare dalla analisi di un vino sono quelle che portano ad un giudizio sulla sua *genuinità;* esse raggiungono più o meno sicuramente e facilmente questo scopo a seconda dei tre casi seguenti:

a) *Si possiede il campione di vino genuino per il confronto.* In questo caso è sufficiente procedere, sia nel vino in esame che in quello campione, alla determinazione di quei componenti che particolarmente interessano a seconda dello scopo dell'analisi. Se i risultati ottenuti saranno identici, i due campioni si corrispondono; se invece vi è una differenza, il vino in esame ha subito qualche manipolazione che è chiaramente indicata dai risultati stessi. Così ad esempio: se si riscontra una deficienza generale e proporzionale dei suoi componenti rispetto quella del vino campione, resta provato un semplice annacquamento, del quale si potrà anche agevolmente calcolare la proporzione; se invece, insieme all'aggiunta di acqua si fece, come avviene sovente, un aggiunta di acido tartarico resterà abbassato il grado alcoolico, ma non proporzionalmente l'acidità e così via.

b) *Non si possiede il campione genuino di confronto, ma si hanno indicazioni sull'origine e sulla quantità del vino.* – In questo caso i dati analitici ottenuti saranno considerati, sia in riguardo alla regolarità di alcuni rapporti che corrono fra i varî componentii sia di confronto con quelli dei vini genuini dello stesso tipo e provenienti dallo stesso territorio o per lo meno limitrofo e possibilmente dalla stessa annata. Perciò l'analista dovrà avere a sua disposizione una raccolta la più completa possibile, delle analisi di vini sicuramente genuini delle diverse regioni, con i dati riguardanti almeno i principali costituenti del vino, e cioè alcool, acidità, estratto, ceneri e zuccheri. Queste analisi sono oggigiorno abbastanza numerose ed in parte sono anche eseguite per cura dei laboratori chimici dei vari Stati vinicoli.

Per ciò che riguarda i vini italiani si ricorda che il Min. di A. provvede alla pubblicazione di un grandissimo numero di analisi dei vini che si producono nel Regno, eseguite dai suoi Laboratori, e rende noti annualmente, appena terminata la vendemmia, i gradi glucometrici ed acidimetrici verificati sopra numerosi campioni di uve e mosti.

Dette analisi devono essere tenute presenti dagli Istituti Chimici nel giudizio sui vini di dichiarata provenienza (1).

(1) Art. 38 del Reg. per l'applicazione del D. L. n. 279 del 12-4-17.

c) *Non si ha alcuna notizia circa l'origine del vino.* – È questo il caso in cui il giudizio presenta le maggiori difficoltà; esso è basato necessariamente soltanto sopra i dati analitici riscontrati. Bisognerà quindi considerare se questi valori sono normali rispetto a quelli generalmente ammessi, ed inoltre se i rapporti esistenti fra di loro corrispondono a quelli stabiliti per i vini genuini (1).

In ogni caso i criteri e le norme generali da tenersi presenti nel valutare i dati avuti dall'analisi di un vino sono per i singoli componenti i seguenti:

Caratteri organolettici. – Il vino genuino e sano deve presentarsi, dopo un conveniente riposo, perfettamente limpido, di colore netto brillante; deve avere odore vinoso caratteristico, non deve essere alterato da altri odori che denoterebbero malattie o difetti nel vino stesso.

Alcool. – La quantità di alcool contenuta nei vini, varia entro limiti assai ampi; essa può salire da un minimo del 6–7% in volume sino al 16–17%.

L'aggiunta di alcool ai vini è vietata (2). Essa potrà constatarsi, sia dal confronto con il grado alcoolico dei vini genuini della stessa provenienza e tipo, sia, quando manchi questo dato, dal rapporto fra la glicerina e l'alcool. E precisamente, si potrà avere un utile indizio dell'aggiunta di alcool ad un vino, quando sarà constatata una quantità di glicerina inferiore a gr. 7 per ogni 100 gr. di alcool.

Estratto. – Varia nei vini comuni entro limiti assai ampi, e cioè da un minimo di gr. 15 per litro ad un massimo di gr. 45. Il valore minimo accennato si verifica specialmente nei vini bianchi, mentre i rossi hanno in generale un estratto alquanto più elevato, specialmente nelle qualità usate per il taglio. Per aumentare l'estratto si aggiunge talvolta al vino destrine e glicerina.

Ceneri. – Stanno nei vini comuni in un rapporto abbastanza regolare, di circa 1 a 10, con il peso dell'estratto. Una maggiore proporzione di ceneri, può essere dovuta ad alcune manipolazioni che si compiono sui vini, quali la gessatura, la salatura, il fosfataggio, l'aggiunta di sali alcalini per correggere l'acidità, di allume, di sostanze minerali impure (caolino, terra di Spagna) usate come chiarificanti (3).

---

(1) Come criterio generale accenneremo che secondo le norme del Min. di Agr. Ind. e Comm. (1906, Circolare 34-8) i limiti minimi tollerati per i vini di ignota provenienza sono, per alcuni principali componenti, i seguenti: La prima cifra riguarda i vini rossi, la seconda i bianchi. Alcool % 9-8; Estratto secco totale dedotti gli zuccheri gr. %° 21-16; Acidità totale in ac. tartarico gr. %° 6-5; Ceneri gr. % 2-1.5; Alcalinità delle ceneri in cm^3. di alcali N per litro 16-11; Glicerina gr. % °7-7. Nell'art. 2 del D. L. del 12 aprile 1917 (n. 729) è parimenti stabilito che per i vini di ignota provenienza è necessaria una gradazione alcoolica di 9 se rossi e di 8 se bianchi, per essere ritenuti genuini.

(2) La legislazione italiana (art. 2 del Reg. per l'applicazione del D. L. 12 aprile 1917, n. 729, contro le frodi nella preparazione, vendita e commercio dei vini) ammette soltanto nei seguenti casi l'aggiunta di alcool rettificato e puro:

1°, ai vini destinati alla preparazione del marsala, marsala uso Porto e simili, in quantità non superiore a quella naturalmente in essi contenuta;

2°, nei vini liquorosi (moscati, malvasie dolci, aleatici e simili) in quantità non superiore alla metà di quello prodotto dalla fermentazione del mosto;

3°, nei moscati uso Canelli destinati all'esportazione in fusti, fino a portarne la graduazione alcoolica non oltre 9° gradi in volume;

4°, ai vini destinati alla preparazione dei vermouth;

5°, agli spumanti, in proporzione non superiore al quarto di quello in essi contenuto naturalmente;

6°, ai vini comuni destinati all'esportazione nei paesi che la consentono, in quantità non maggiore di 3 litri per ettolitro, salvo caso di speciali convenzioni.

(3) Il Reg. sopra citato contro le frodi nei vini ammette come trattamenti leciti (Art. 1-*b*) l'aggiunta ai vini del tartrato neutro di potassio e dei carbonati di calcio e di potassio puri, al solo scopo di correzione, purchè non alterino la composizione chimica, nè i limiti dei rapporti fra i componenti riscontrati nei vini naturali e purchè non li alterino per le loro impurezze; ed inoltre considera come lecito, l'uso della terra di Spagna e del caolino quali chiarificanti.

Alcalinità totale delle ceneri. – Questa alcalinità espressa in cm.³ di alcali N, per litro, sta in media in relazione con le ceneri di un litro nel rapporto di 10 ad 1. Un valore basso nell'alcalinità delle ceneri può essere indizio di alcuni trattamenti fatti subire al vino, quali la gessatura, il fosfataggio e l'aggiunta di acidi minerali liberi, i quali trattamenti avendo per conseguenza di decomporre o precipitare specialmente il bitartrato potassico, dal quale dipende in parte notevole l'alcalinità delle ceneri, determinano appunto l'abbassamento dell'alcalinità stessa.

Acidità totale. – Questa acidità espressa in acido tartarico, varia da gr. 4–5 a gr. 15–16 per litro. I vini ricchi in alcool sono relativamente meno acidi di quelli poveri e ciò a causa della precipitazione, dovuta all'alcool, del bitartrato di potassa, dal quale dipende una parte notevole dell'acidità del vino. Così pure l'acidità totale del vino va diminuendo con l'invecchiamento, sia per la precipitazione del detto sale e del tannino, sia per la scomposizione dell'acido malico in acido lattico, il quale ultimo ha una acidità che equivale alla metà di quella dell'acido malico da cui ha avuto origine. Invece l'acidità totale può aumentare indirettamente a causa di alcune malattie del vino, che ne accrescono l'acidità volatile.

L'acidità del vino viene, occorrendo, rialzata mediante aggiunta di acido tartarico (1) e citrico (2). Bene spesso si aggiungono anche acidi minerali, segnatamente acido solforico, ciò che è assolutamente vietato (3).

Acidità volatile. – Questa acidità si può ritenere in media di gr. 0.4-0.8 espressa in acido acetico per litro nei vini rossi comuni, alquanto minore nei bianchi; in alcuni vini ricchi di alcool e di estratto, come ad es. nei vini da taglio, essa può superare sensibilmente i limiti sopraindicati senza che alla degustazione si avvertano i caratteri dello spunto. In ogni caso, se l'acidità volatile supera i gr. 2 per litro il vino è da considerarsi inadatto al consumo.

Zuccheri. – Sono contenuti in quantità variabile a seconda della qualità e tipi di vino. I vini dolci possono contenerne quantità notevoli specialmente se derivano da mosti di uve appassite; in questo caso superano anche il 15%.

Nei vini asciutti comuni, gli zuccheri variano da 5 a 20 gr. per litro; una piccola parte di essi sono pentosi, cioè zuccheri non fermentescibili.

I vini non contengono naturalmente del *saccarosio*, e la sua aggiunta è vietata salvo che per quelli uso vermouth e gli spumanti (4). È vietata l'aggiunta ai vini di *glucosio* (5) ed è proibita l'aggiunta di *saccarina* e suoi derivati o qualunque altro dolcificante artificiale (6).

Glicerina. – È il prodotto costante della fermentazione alcoolica che si trova nei vini, in rapporti determinati con gli altri prodotti della fermentazione stessa e specialmente con l'alcool. Si ritiene che nei processi *normali* di fermentazione dei mosti si ha la produzione di un minimo di gr. 7 di glicerina ed un massimo di gr. 14, per ogni 100 gr. di alcool.

La sua aggiunta che è vietata, (7) si compie sia per mascherarne l'alcoolizzazione, rendendo così normale il rapporto dell'alcool alla glicerina eventualmente alterato per l'aggiunta dell'alcool stesso, sia per mascherarne l'annacquamento contribuendo essa ad

(1) L'aggiunta di acido tartarico è consentita dalla legislazione italiana (V. Reg. citato contro le frodi nei vini, art. 1-*b*) purchè non produca alterazione nei rapporti fra i vari componenti del vino.

(2) L'aggiunta di acido citrico è ammessa nei vini come nei mosti sino ad una proporzione di 1 gr. per litro. (V. Reg. id.).

(3) Reg. citato, art. 4, *a*).

(4) Reg. citato, art. 2, *d*, *e*).

(5) Reg. citato, art. 4, *b*).

(6) Reg. citato, art. 4, *a*).

(7) Reg. citato, art. 4, *b*).

aumentare la proporzione delle sostanze estrattive. L'aggiunta di glicerina si suole anche fare sopra vini troppo aspri od astringenti. In tutti i casi per la constatazione di questa aggiunta, quando fatta in forti proporzioni, serve il rapporto sovra indicato fra l'alcool e la glicerina che non deve superare gr. 14 per 100 di alcool.

Sostanze coloranti. – Il *colore* del vino è dovuto ad un gruppo di sostanze coloranti che si comprendono sotto il nome di enocianine. Esso, specialmente in rapporto al suo tono ed alla sua vivacità, costituisce una delle qualità più ricercate e pregiate dei vini, ed in particolar modo di quelli che sono destinati alle correzioni o taglio di altri vini scadenti. In questo caso ha speciale importanza anche il colore della schiuma, la quale deve essere di un brillante rosso-granato. Le materie coloranti del vino, in seguito all'azione dell'ossigeno dell'aria, e di speciali processi di decomposizione, si alterano trasformandosi in prodotti insolubili, per cui il vino tende, con l'invecchiamento, a decolorarsi. La colorazione artificiale del vino, con qualunque sostanza anche innocua, è del tutto vietata (1), salvo che per i vermouth, per i quali è permesso l'uso dello zucchero bruciato (caramello) (2).

In stretto rapporto con le materie coloranti del vino, si trovano le sostanze tanniche, la cui proporzione può salire, come ad esempio nei vini da taglio, sino a 4–5 gr. per litro. Anche il tannino tende, con il tempo, a scomparire dal vino, in parte per precipitazione, ed in parte in seguito a processi di decomposizione. L'aggiunta di tannino ai vini, sui quali agisce come mezzo di conservazione specialmente per il suo potere coagulante delle albumine, è consentita purchè sia puro e non venga ad alterarne i rapporti fra i componenti (3).

Solfati. – La quantità di solfati contenuti nei vini, espressa come solfato neutro di potassio, varia fra gr. 0.2–0.6 per litro. Però questa quantità può essere notevolmente aumentata in seguito al trattamento con solfato di calcio cioè con la *gessatura*, che si fa subire ai mosti nel periodo della loro fermentazione.

Questo trattamento è consentito purchè il vino, allorchè viene destinato all'immediato consumo, non contenga una quantità totale di solfati superiori a gr. 2 per litro, calcolata come solfato neutro di potassio. È fatta eccezione per i vini di lusso aventi non meno del 15% di alcool in vol., per i quali è tollerata una maggiore gessatura (4).

Nei vini gessati si nota, come si è già fatto rilevare, un aumento nelle ceneri, ed una diminuzione della loro alcalinità. I vini gessati vengono talora sottoposti alla sgessatura, cioè alla eliminazione di una parte dei solfati, mediante sali di bario o di stronzio. Questo trattamento non è consentito, epperciò nei vini genuini non vi deve essere presenza di detti elementi (5).

Acido fosforico. – La quantità di questo acido contenuta naturalmente nei vini oscilla fra gr. 0.2 e gr. 0.6 per litro, calcolata come $P_2 O_5$. Una manipolazione analoga alla gessatura, che si fa subire ai vini, è il *fosfataggio*, che consiste nell'aggiunta di fosfato bicalcico. Con il fosfataggio, il $P_2 O_5$ può salire sino a gr. 1.5 per litro, per cui si verifica anche in questo caso un notevole aumento nel peso delle ceneri.

Cloruri. – Sono contenuti nei vini comuni in piccola proporzione: circa gr. 0.2–0.03 per litro, calcolati come cloruro di sodio. Allo scopo di aumentare la sapidità dei vini, e ravvivarne il colore, ed anche per mascherarne l'annacquamento ed innalzare la quantità di ceneri si suole talvolta addizionare i vini di sale comune (*salatura*). Questa è tollerata sino ad una quantità di cloruro di sodio di 1 gr. per litro (6). È da notare però che, alcuni vini provenienti da regioni salmastre o marine possono contenere quantità notevoli di cloruro di sodio. In questi casi, per giudicare della loro naturale composizione si ricorrerà

(1) Reg. citato, art. 4, *a*).
(2) Reg. citato, art. 2, *d*).
(3) Reg. citato, art. 1, *b*).
(4) Reg. generale sanitario del 3 Febbraio 1901, art. 122 e Reg. citato, art. 6.
(5) Reg. sui vini citato, art. 4, *a*).
(6) Reg. citato, art. 5, *a*).

al confronto con la composizione dei vini genuini della stessa provenienza (1). Talora, alcuni vini trasportati per mare possono contenere del cloruro di sodio dovuto ad infiltrazione di acqua marina attraverso i recipienti.

Nitrati. – Non si riscontrano generalmente nei vini, però è stato accertato che si possono talvolta riscontrare in piccole quantità anche nei vini genuini. Quindi la constatazione di nitrati in un vino, non può essere esclusivamente attribuita all'aggiunta di acqua impura per nitrati, e di conseguenza non può avere un valore assoluto per il giudizio dell'annacquamento. Una reazione positiva molto evidente dei nitrati può avere tuttavia valore come indizio di annacquamento, che dovrà essere sempre confermato dal complesso dei risultati ottenuti nella determinazione degli altri componenti, oppure sarà indizio dell'avvenuta aggiunta di acido nitrico.

Antisettici. – Per quanto riguarda queste sostanze è da tenersi presente che in generale è vietato il trattamento dei vini con qualsiasi sostanza antisettica, ad eccezione dell'anidride solforosa in determinati limiti (2). In particolare, per quanto riguarda l'acido borico e salicilico, tengasi presente quanto è detto nelle note ai rispettivi metodi di ricerca.

Metalli estranei. – I vini naturali contengono solo minima quantità di allumina, da gr. 0.01 a gr. 0.04 per litro, questa quantità può però essere notevolmente accresciuta da manipolazioni con sostanze contenenti allume, e cioè sino a 0.2–0.3 gr. per litro.

Nei vini naturali non si riscontrano i metalli rame, piombo, zinco, e nemmeno bario e stronzio, quindi la presenza di questi elementi è dovuta a manipolazioni o cause estranee e non è ammessa (3).

Riassumendo brevemente le diverse condizioni esposte particolarmente per ogni singolo componente del vino è da ritenersi che non sono vini genuini tutti quelli che:

a) non derivano dall'uva fresca o leggermente appassita e perciò i vini di frutta (che possono d'altronde essere venduti con il loro vero nome, (sidro, ecc.), di uva secca, i secondi vini ottenuti con la fermentazione di soluzioni zuccherine con o senza sostanze acide in presenza di vinacce o fecce, i tagli di vini con vinelli;

b) i vini che abbiano subito trattamenti bensì leciti ma in proporzioni eccessive per modo che ne sia alterata la composizione normale; le aggiunte ai mosti ed ai vini delle sostanze consentite contenute naturalmente nei vini debbono quindi essere fatte nei limiti della composizione abituale dei vini stessi;

c) i vini che in seguito ad aggiunte di materie il cui uso sia lecito, vengano a contenere, per l'impurità di queste sostanze estranee alla composizione del vino;

d) i vini contenenti più di 2 gr. per litro di solfato potassico allorchè sieno messi in vendita per consumo diretto senza la dichiarazione «vino gessato»; i vini che al momento della vendita per consumo diretto contengano più di 1 gr. per litro di cloruro di sodio o più di 200 mgr. per litro di anidride solforosa totale o più di 20 mgr. per litro di anidride solforosa libera;

e) i vini di ignota provenienza che abbiano una gradazione alcoolica inferiore a gradi 9 se rossi e 8 se bianchi;

f) i vini che abbiano subito qualsiasi trattamento che non siano quelli consentiti e già specificati per le singole sostanze. Sono quindi vietate ad es. aggiunte di materie coloranti estranee, acidi minerali liberi, acido salicilico, saccarina e prodotti simili, sali di alluminio, bario, stronzio, piombo, fluoruri.

La fabbricazione ed il commercio dei *vinelli* sono permessi purchè essi si commercino sotto il detto nome. Nella loro preparazione e conservazione sono vietati tutti i trattamenti proibiti per i vini; i vinelli denunciati per famiglia non possono contenere più del 5% in vol. di alcool.

(1) Reg. citato, art. 5, *a*).
(2) Reg. citato, art. 5, *b*).
(3) Reg. citato, art. 1, *a*).

ACETO

Per *Aceto* o *Aceto di vino* si intende il prodotto della fermentazione acetica del vino provocata da speciali microorganismi appartenenti al gruppo del Mycoderma aceti. Si preparano anche degli aceti dall'acetificazione dell'alcool opportunamente diluito; artificialmente poi si prepara l'aceto diluendo con acqua l'acido acetico commerciale più o meno puro, e più o meno aromatizzato.

Le qualità più comuni sono l'*Aceto di vino*, l'*Aceto di alcool* e l'*Aceto artificiale* fatto con acido acetico. Di questi il più ricercato per l'alimentazione è l'aceto di vino, che è anche soggetto a numerose sofisticazioni, come l'annacquamento, l'aggiunta di aceto d'alcool, di aceto ottenuto per diluizione dell'acido acetico, di acidi minerali, ecc. Spesso lo si colora con caramello o con colori organici artificiali e talora anche, per aumentarne l'aroma ed il sapore, vi si fa macerare del pepe, del pimento, della senape, ecc.

Per stabilire quindi la natura, il valore commerciale, e la genuinità di un aceto di vino si procede alle seguenti ricerche e determinazioni.

1. Esame organolettico. – Si osserva anzitutto il colore, la limpidezza e l'odore. In un'aceto torbido sarà opportuno accertare, occorrendo, con una lente d'ingrnadimento o col microscopio, se la torbidezza sia dovuta ad organismi (Anguillule, ecc.). L'odore e il sapore si apprezzeranno meglio diluendo alquanto l'aceto con acqua tiepida. Si dovrà anche tener conto dell'odore e sapore che ha l'aceto in esame dopo essere stato neutralizzato il più esattamente possibile con soda; con tale prova si avverte sopratutto la presenza di alcool, di aldeidi, e gli odori empireumatici dovuti all'acido pirolegnoso. Infine si osserverà se l'aceto in esame s'intorbida diluendolo con acqua.

2. Determinazione del peso specifico. – Si determina a 15° colla bilancia di Westphal (V. Cap. Spiriti).

3. Determinazione dell'estratto. – Si evaporano a b. m., in capsula di platino, 50 cm.^{3} di aceto fino a consistenza sciropposa, si riprende il residuo con 50 cm.^{3} di acqua, si evapora di nuovo fino a consistenza sciropposa, e si ripete l'aggiunta di acqua e l'evaporazione per un paio di volte ancora allo scopo di eliminare completamente l'acido acetico. Infine si essicca in stufa ad acqua per due ore e mezzo, si lascia raffreddare in essiccatore e si pesa. Moltiplicando per due l'estratto pesato si ha l'estratto per 100 cm.^{3} di aceto.

Dall'estratto totale occorre detrarre lo zucchero eventualmente presente per avere l'estratto secco senza zucchero.

È bene osservare il colore, l'odore, e la solubilità in acqua e nell'alcool dell'estratto ottenuto.

4. Determinazione delle ceneri e dell'alcalinità delle ceneri. – Si seguono i metodi indicati per l'analisi del vino (vedi questo) riferendo i risultati a 100 cm.^{3} di aceto.

5. Determinazione dell'acidità. – In generale si suole determinare la sola acidità totale; in qualche caso però come per es. se l'aceto in esame contiene altri acidi liberi, oltre l'acetico, è d'uopo determinare anche l'acidità fissa e l'acidità volatile.

a) Acidità totale. – Si misurano esattamente 10–20 cm.^{3} di aceto, si diluiscono con circa l'egual volume di acqua, vi si aggiungono alcune gocce di soluzione di fenolftaleina e si titola l'acidità con soluzione normale di soda caustica. Nel caso che il liquido sia tanto colorato da non potersi apprezzare bene il cambiamento di colore della fenolftaleina, si diluisce con una maggiore quantità di acqua, oppure si fa il saggio alla tocca come è indicato per il vino (Vedi questo alla pag. 198).

L'acidità si esprime in grammi di acido acetico per 100 cm.^{3} di aceto (1 cm.^{3} di soda caustica normale corrisponde a gr. 0.06 di acido acetico). Volendo esprimerla in peso (cioè per 100 gr. di aceto) si divide l'acidità espressa in grammi per 100 cm.^{3} per il peso specifico dell'aceto.

Si trovano anche in commercio degli apparecchi speciali, detti *Acetimetri*, che permettono di determinare con molta rapidità e semplicità se non con tutta esattezza, l'acidità totale degli aceti. Di questi il più usato in Italia è quello di Reveil che consta di un tubo di vetro graduato, che porta lo zero in basso, a cominciare dalla capacità di 4 cm.^{3}; di una pipetta da 4 cm.^{3}, e del liquido acetimetrico che si prepara sciogliendo in un litro di acqua 45 gr. di borace, un po' di tintura di tornasole, e tanta soda caustica da ottenere una soluzione tale che 20 cm.^{3} siano esattamente saturati da 4 cm.^{3} di acido solforico al 10%, ossia da gr. 0.4 di acido solforico puro.

Per eseguire il saggio si prelevano con la pipetta 4 cm.^{3} di aceto, si lasciano cadere nel tubo, che si riempirà fino al segno zero, indi a poco a poco si aggiunge, agitando, il liquido acetimetrico, fino a che il miscuglio passa dal colore azzurro al colore rosso-vinoso.

La graduazione del tubo a cui è arrivata la miscela, dà direttamente il percento di acidità totale dell'aceto.

b) Acidità fissa. – Si determina volumetricamente sul residuo della distillazione dell'aceto a pressione ridotta (1).

Per eseguire il saggio occorre (V. fig, 49) un pallone *A* della capacità di 150 cm.^{3} circa, fornito di una breve tubulatura laterale e di una bolla *B* della capacità di 50 cm.^{3} chiuso da un tappo di gomma attraversato da un imbuto a rubinetto *C* della capacità di circa 20 cm.^{3} la cui coda *a* arriva fino quasi al fondo del pallone.

Si immerge il pallone *A* in un bagno-maria bollente, lo si mette

(1) Roos e Mestrezat: *Bull. de l'Association des chim. de sucr.*, 1907-9108, pag. 41.

in comunicazione con un recipiente collettore, nel quale si pratica il vuoto mediante una pompa ad acqua. Si introducono quindi nell'imbuto separatore 5 cm.³ (esatti) di aceto, si fanno scolare nel pallone e si distilla fino a ridurre il volume del liquido a 2–3 cm.³. Poi si versano nell'imbuto separatore 20 cm.³ di acqua distillata, e, senza interrompere l'operazione, si lasciano scolare nel pallone continuando a distillare fino a ridurre di nuovo il volume a 2–3 cm.³. Si ripete l'aggiunta di 20 cm.³ di acqua per due volte ancora, distillando ogni volta, e finalmente, allorchè, dopo l'ultima aggiunta, il volume del liquido è stato ridotto a circa 5 cm.³ si arresta l'operazione, si travasa il contenuto del pallone, lavando accuratamente, in un matraccio conico, e si titola l'acidità fissa in presenza di fenolftaleina od alla tocca con carta di tornasole se il residuo è molto colorato, con soluzione N/10 di idrato sodico.

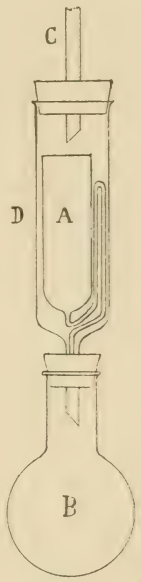

Fig. 49.

L'acidità fissa si suole esprimere in grammi di acido solforico per 100 cm.³ di aceto (1 cm.³ di Na OH, N/10 corrisponde a gr. 0.0049 di $H_2 SO_4$).

È opportuno saggiare il distillato con nitrato di argento per scoprire l'eventuale aggiunta di acido cloridrico.

c) Acidità volatile. – Si calcola detraendo dall'acidità totale espressa in gr. di acido acetico per 100 cm.³ l'acidità fissa calcolata pure in gr. di acido acetico per 100 cm.³.

6. Ricerca degli acidi minerali liberi. – Si fa con uno dei seguenti metodi:

a) Col violetto di metile. – Si diluisce un poco di aceto in modo da ottenere un liquido la cui acidità totale sia circa 2%, ed a 20–25 c .³ di questo liquido si aggiungono 4 o 5 gocce di una soluzione al 0.01% di metilvioletto. Se il colore passa all'azzurro o al verde, ciò indica la presenza di acidi minerali liberi.

La colorazione che assume l'aceto in esame dev'essere osservata di confronto con quella ottenuta aggiungendo la stessa quantità di violetto di metile a 20–25 cm.³ di acido acetico puro al 2%.

Nel caso di aceti molto colorati è necessario un previo trattamento con nero animale accuratamente lavato all'acido.

Questo metodo è indicato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

b) Per dialisi. – Serve per gli aceti colorati e si fa nel seguente modo: Si trattano all'ebollizione 100 cm.³ di aceto con 7–8 gr.

di cloruro di bario finemente polverizzato (1). Dopo raffreddamento si prelevano 50 cm.³ di liquido, si scaldano a 50–60° e si dializzano attraverso a carta pergamena *lavata* in un dializzatore contenente 50 cm.³ di acqua distillata. Dopo 5–10 minuti si prelevano 10 cm.³ del dializzato e si fa il saggio col violetto di metile, come è indicato in *a*). Medri (2) però preferisce, come indicatore, il giallo metanilico che ritiene più sensibile del metilvioletto, e ne aggiunge per il saggio, 10–12 gocce di una soluzione al 1‰. In presenza di acidi minerali la colorazione giallo-citrino del giallo metanilico passa al giallo-aranciato, o al rosso-granata, o al rosso-fucsina, o al rosso-violetto a seconda della quantità di acidi minerali presenti.

7. Determinazione degli acidi minerali. – Constatata con le reazioni suesposte la presenza di acidi minerali liberi, si procede alla loro determinazione quantitativa col metodo acidimetrico di Philip Schidrowitz (3) leggermente modificato come segue:

Il metodo è basato sul fatto che gli acidi poco dissociati, quali l'acetico, il tartarico, ecc., in presenza di alcool non manifestano la loro azione acida di fronte all'aranciato di metile. Se adunque ad un aceto genuino si aggiunge una determinata quantità di alcali, e poi usando l'aranciato di metile come indicatore, si neutralizza con una soluzione idroalcoolica di acido solforico l'alcali aggiunto, siccome l'acido acetico che si libera dall'acetato formatosi non ha reazione sull'indicatore, occorrerà aggiungere una quantità di acido perfettamente corrispondente alla quantità di alcali aggiunta. Se invece un aceto contiene acidi minerali liberi, occorrerà aggiungere una quantità di acido solforico di tanto inferiore quanta è la quantità di alcali combinatasi cogli acidi minerali liberi.

La differenza tra l'alcali aggiunto e l'acido solforico necessario alla sua neutralizzazione corrisponde alla quantità di acidi minerali liberi presenti.

Trattandosi di un liquido generalmente colorato, è difficile apprezzare bene il cambiamento di colore dell'indicatore, perciò si fa il saggio alla tocca usando delle cartine all'aranciato di metile preparate immergendo delle striscioline di carta bibula in una soluzione di aranciato di metile al 0.1%, ed essicandole in stufa.

La determinazione si fa nel seguente modo: Si aggiungono 5 cm.³ di soluzione N/2 di soda caustica a 20 cm.³ di aceto, e si evapora fino

(1) Lo scopo del trattamento con cloruro di bario è di precipitare l'acido solforico eventualmente presente e mettere in libertà una quantità corrispondente di acido cloridrico dal cloruro di bario, che dializza con molta maggiore rapidità.

(2) L. Medri: *Boll. Chim. Farmaceutico*, XLVIII, 1909, pag. 331.

(3) *The Analyst*, XXVIII, 1903, pag. 233.

a secchezza. Si riprende poi con un miscuglio di 2 cm.^{3} di acqua e 2 cm.^{3} di alcool assoluto e si titola l'alcalinità con una soluzione idro-alcoolica di acido solforico N/2, preparata portando con alcool assoluto a 200 cm.^{2}, 100 cm.^{3} di acido solforico normale. Si sarà raggiunta la saturazione quando una goccia del liquido provoca sulla cartina l'apparizione di una macchia rosso-bruna. Se la macchia rosso-bruna apparisse immediatamente, colle prime aggiunte di acido, è segno che i 5 cm.^{3} di soda N/2 impiegati non furono sufficienti a saturare gli acidi minerali liberi presenti nell'aceto ed occorre ripetere il saggio usandone una quantità maggiore.

La differenza tra i cm.^{3} di soda caustica e di acido solforico impiegati corrisponde agli acidi minerali liberi contenuti in 20 cm.^{3} di aceto (1 cm.^{3} di Na OH, N/2 = gr. 0.0295 di $H_2 S O_4$, e gr. 0.0182 di H Cl).

8. Determinazione dell'acido fosforico. – Si fa nelle ceneri seguendo le norme indicate per tale determinazione nel vino (Vedi questo).

9. Ricerca e determinazione degli acidi organici liberi, estranei.

a) Acido ossalico: 1. *Ricerca qualitativa.* – Si alcalizzano leggermente con ammoniaca 50 cm.^{3} di aceto, si riscalda all'ebollizione e si aggiunge un leggero eccesso di soluzione di solfato di calcio. In presenza di acido ossalico si ottiene un precipitato bianco, cristallino, di ossalato di calcio.

2. *Determinazione quantitativa.* – Volendo eseguirne la determinazione quantitativa si raccoglie il precipitato sopra filtro, lo si lava colle solite norme, si calcina e si pesa. (1 gr. di Ca O = gr. 2.25 di $C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 O$).

b) Acido tartarico: 1. *Ricerca qualitativa.* – Si concentrano a b. m. 100 cm.^{3} di aceto fino a consistenza sciropposa, si riprende con alcool, riscaldando leggermente, si filtra, e a goccia a goccia, soffregando con una bacchetta le pareti del recipiente, si aggiunge al filtrato una soluzione alcoolica diluita di idrato potassico, fino a che non si forma più precipitato o intorbidamento dovuto a cremore di tartaro.

Per accertare che trattasi realmente di cremore di tartaro si fa il seguente saggio di Denigès: Dopochè il precipitato cristallino si è ben separato, si decanta il liquido sovrastante, per mezzo di un piccolo getto di alcool si fa cadere il precipitato in una capsulina, e si evapora l'eccesso di alcool. Intanto si introducono in un tubo da saggio 3 cm.^{3} di acido solforico concentrato, e 3 gocce di soluzione di resorcina, preparata disciogliendo 2 gr. di resorcina pura in 100 cm.^{3} di acqua acidulata con 5 cm.^{3} di acido solforico; vi si proiettono alcuni dei cristallini rimasti nella capsulina, e si riscalda a 130–140°. In presenza di acido tartarico si osserva una colorazione rossa-carmino molto netta.

2. *Determinazione quantitativa* (acido tartarico totale). – Si prelevano 100 cm.³ di aceto, e si trattano, in un bicchiere, con 1 cm.³ di soluzione di acetato potassico al 20%, e 15 gr. di cloruro potassico polverizzato. Quando il cloruro potassico si è ben disciolto si aggiungono 20 cm.³ di alcool a 95° e si procede per tutto il resto come è indicato per la determinazione dell'acido tartarico totale nel vino (Vedi questo a pag. 201).

c) Acido citrico. – L'acido citrico si ricerca mediante la reazione di Denigès seguendo le norme indicate per tale ricerca nel vino (Vedi questo a pag. 224).

10. Ricerca e determinazione dell'alcool. 1. *Ricerca qualitativa.* – Si neutralizzano esattamente 100 cm.³ di aceto con idrato sodico (saggio alla tocca con cartina di tornasole) e si distilla raccogliendo i primi 4–5 cm.³ di distillato sui quali si fa la ricerca dell'alcool mediante la reazione di Rimini (V. Vernici).

2. *Determinazione quantitativa.* – Si neutralizzano esattamente 400 cm.³ di aceto con idrato sodico (saggio alla tocca), e si sottopongono a distillazione raccogliendo i primi 200 cm.³ di distillato, che si distilla di nuovo raccogliendone esattamente 100 cm.³. Sul nuovo distillato si determina la densità a 15° e per mezzo di tabelle (Vedi Vino a pag. 185) il corrispondente grado alcoolico espresso in gr. per 100 cm.³. Dividendo il grado alcoolico trovato per 4 si ottengono i grammi di alcool contenuti in 100 cm.³ di aceto.

11. Ricerca dell'aldeide. – Si neutralizzano esattamente 100 cm.³ di aceto con idrato sodico (saggio alla tocca) e si distilla raccogliendo i primi 10 cm.³ di distillato dove si fa la ricerca dell'aldeide mediante il reattivo di Schiff (Vedi Cap. Spiriti, 4. Ricerca impurezze, n. 4).

12. Determinazione della glicerina.. – Si seguono i metodi indicati per la determinazione della glicerina nel vino (Vedi questo).

13. Determinazione degli zuccheri – (sostanze riducenti). – (Vedi Vino a pag. 205).

14. Ricerca dei metalli pesanti. – Si fa evaporare 200 cm.³ d'aceto soprasaturato con carbonato sodico e addizionato di un poco di nitro; incenerendo il residuo e trattando le ceneri coi metodi analitici usuali.

Oppure: Si evaporano 200 cm.³ di aceto fino a ridurne il volume a circa 50 cm.³; indi si aggiungono 10 cm.³ di acido cloridrico concentrato, e scaldando cautamente, vi si proiettano di tempo in tempo alcuni cristallini di clorato potassico fino a che il liquido sia divenuto incoloro o solo leggermente colorato in giallo. Si fa bollire per eliminare l'eccesso di cloro, si aggiungono 10 gr. di acetato sodico, si diluisce

a 100 cm.^{3} circa, e si sottopone all'azione dell'idrogeno solforato. In presenza di metalli pesanti si otterrà un precipitato che si analizza cogli usuali procedimenti analitici ricercando specialmente il rame, il piombo, lo stagno e lo zinco.

15. Ricerca e determinazione della salatura. – Si seguono i metodi indicati a Vino (pag. 219).

16. Ricerca dei bisolfati. – Si svelano colla ricerca degli acidi minerali liberi e coll'analisi delle ceneri.

17. Ricerca delle impurità pirogeniche. – Questa ricerca serve specialmente per scoprire la presenza di acido acetico pirolegnoso. Si fa mediante i seguenti saggi:

a) Si pongono in una capsulina 15–20 cm.^{3} di aceto, si neutralizzano con idrato sodico e si riscalda a b. m. In presenza di sostanze empireumatiche si avvertirà un odore caratteristico che ricorda quello del fumo.

b) Si distillano 100 cm.^{3} di aceto, si raccolgono i primi 10 cm.^{3} di distillato e vi si aggiungono a poco a poco ed agitando 2 cm.^{3} di soluzione di permanganato potassico al 1‰. Se si tratta di aceto genuino di vino o di alcool il miscuglio deve rimanere colorato in roseo almeno per 5 minuti; se invece il permanganato viene immediatamente scolorato ed occorre aggiungerne una quantità notevolmente maggiore per ottenere una colorazione rosea stabile per 5 minuti è indizio di presenza di impurità pirogeniche dovute ad acido acetico pirolegnoso.

18. Ricerca del caramello. – Si fa colle stesse norme indicate per la ricerca del caramello nel vino (Vedi questo a pag. 216).

19. Ricerca dei colori organici artificiali. – Si fa con i metodi già descritti a Vino (pag. 214).

20. Ricerca delle sostanze acri. – Per riconoscere la presenza di sostanze acri (pepe, pimento, senapa, ecc.) nell'aceto, se ne neutralizzano esattamente 50 cm.^{3}, si evaporano, e si degusta il residuo. Per avere indizi più spiccati si estrae il residuo stesso con etere, si evapora la soluzione eterea e si degusta nuovamente il residuo da essa lasciato.

Questo metodo è indicato dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

21. Ricerca delle sostanze antisettiche. – Si ricercano specialmente l'acido salicilico, l'acido borico, la formaldeide, seguendo i metodi indicati per il vino.

22. Ricerca della destrina. – Questa ricerca che può dare un indizio dell'aggiunta di aceto di glucosio si fa seguendo il metodo indicato per il vino.

23. Caratteri differenziali tra l'aceto di fermentazione e l'aceto di legno. – L'aceto di vino può essere caratterizzato dal suo speciale

profumo, dalla presenza di bitartrato, di glicerina, dalla percentuale e proprietà dell'estratto, dalla quantità e composizione delle ceneri e dalla loro alcalinità, dalla presenza di piccole quantità di alcool, di aldeidi, ecc.

L'aceto di alcool può essere caratterizzato dalla presenza di piccole quantità di alcool, di aldeide, dalla esigua quantità di estratto e di ceneri le quali in generale sono neutre e non contengono fosfati e dall'elevato rapporto tra l'acidità e l'estratto.

L'aceto artificiale fatto con acido acetico, oltre che dall'assenza degli elementi caratteristici dell'aceto di vino e di alcool, è caratterizzato dalla piccola quantità di estratto e di ceneri, dall'elevato rapporto tra l'acidità e l'estratto, e se l'acido acetico usato non era sufficientemente puro, dalla presenza di impurità pirogeniche.

Vi sono inoltre delle reazioni speciali, basate sulla ricerca dei bacteri della fermentazione o dei loro prodotti di decomposizione, che servono ad accertare la presenza in un aceto dell'aceto di fermentazione. Naturalmente essi daranno risultati positivi anche quando si tratti di miscuglio di aceto di fermentazione con aceto artificiale. La più attendibile di queste reazioni è quella di Kraszewski (1) che si fa nel seguente modo: Si alcalizzano 100 cm.^{3} di aceto con idrato sodico e si agitano dolcemente per evitare la formazione di emulsione, in imbuto separatore, con alcool amilico. Si decanta l'alcool amilico, lo si evapora, si riprende il residuo con acqua, si acidifica con acido solforico diluito e si aggiunge qualche goccia di soluzione di iodio in ioduro potassico. In presenza di aceto di fermentazione si forma un piccolo precipitato od un intorbidamento.

24. Ricerca dell'alcool denaturato. – Vedi al Cap. Spiriti.

***

L'Aceto di vino è di colore bianco-giallastro o rosso-vinoso a seconda del colore del vino dal quale proviene, ha odore etereo gradevole dovuto agli eteri formatisi durante la fermentazione e sapore francamente acido, ma non acre e disgustoso. Ha una densità che varia da 1.015 e 1.020. Una *acidità* totale, espressa in acido acetico, che oscilla generalmente nei buoni aceti fra gr. 6 e gr. 8 per 100 cm.^{3}; vi sono però in commercio anche aceti deboli con acidità compresa fra 4 e 6 gr. per 100 cm.^{3}. Evaporato, lascia un *estratto* simile a quello dei vini, che può variare da gr. 1.2 a gr. 2.2 per 100 cm.^{3}. Le *ceneri* arrivano a gr. 0.12–0.35 per 100 cm.^{3}, contengono fosfati ed hanno un *alcalinità* espressa in cm.^{3} di soda caustica normale, di cm.^{3} 1.06–4.52 per 100 cm.^{3}. Il *rapporto fra l'acidità e l'estratto* può arrivare ad un massimo di 5.6 per gli aceti di vini rossi, e di 7.9 per quelli di vini bianchi. L'aceto di vino contiene in genere ancora delle piccole quantità di *alcool* non trasformato (circa l'1%), di *glicerina* (gr. 0.20–0.75 per 100 cm.^{3}), bitartrato potassico, sostanze azotate, piccole quantità di aldeide, tracce di cloruri, solfati, e di calce.

(1) *Zeitschr. Nahr. Genussmittel*, 1906, I, pag. 386.

L'Aceto di alcool è per sè stesso incoloro, ma generalmente viene tinto con caramello o con colori organici artificiali per farlo meglio rassomigliare a quello di vino. Odora di acido acetico, ha sapore fortemente acido, ma manca del caratteristico profumo che ha l'aceto di vino genuino. La sua *densità* oscilla intorno a 1.010. Evaporato lascia pochissimo *estratto* (gr. 0.2–0.6 per 100 cm.), dal quale per calcinazione si ottengono delle esilissime quantità di *ceneri* (gr. 0.02–0.06 per 100 cm.^{3}) che generalmente sono neutre e non contengono fosfati. Il *rapporto fra acidità ed estratto* è molto più elevato che non per l'aceto di vino (10–30 ed anche di più). *L'acidità* in acido acetico oscilla da gr. 6 a gr. 9 di acido acetico per 100 cm.^{3}, e come l'aceto di vino contiene ancora delle piccole quantità di alcool non trasformato e di aldeide.

L'aceto artificiale, ottenuto per diluizione dell'acido acetico (aceto di legno), è pure per sè stesso incoloro, ma generalmente tinto artificialmente. È privo di aroma, ha sapore sgradevole, acre, bruciante. La sua *densità* oscilla tra 1.035 e 1.060, il peso dell'*estratto* tra gr. 0.15 e gr. 0.26 per 100 cm.^{3} e lascia piccolissime quantità di *ceneri*. Se l'acido acetico usato era impuro (acido acetico pirolegnoso), saturando l'acidità ed evaporando si avverte l'odore empireumatico caratteristico dell'acido pirolegnoso, ed il distillato dell'aceto assorbe considerevoli quantità di permanganato. . Se l'acido acetico usato era stato sufficientemente depurato (specialmente per mezzo del permanganato) tali caratteri possono mancare. L'aceto artificiale non dà la reazione di Kraszewski caratterisrica per gli aceti di fermentazione.

Qualunque sia la loro origine, *i buoni aceti commestibili* devono essere limpidi, non devono contenere acidi minerali, nè acidi organici liberi oltre l'acetico, e devono essere esenti da sostanze acri, metalli, sostanze antisettiche ed impurità pirogeniche. Può invece tollerarsi la colorazione artificiale, purchè ottenuta con colori non nocivi.

Capitolo V.

SPIRITI E LIQUORI

Gli *Spiriti* o *Alcoli* esistenti in commercio si possono distinguere in *Spiriti industriali* e in *Acquaviti* nel senso lato della parola. I primi si distinguono in *Spiriti greggi*, se sono ricavati direttamente dai prodotti della fermentazione mediante distillazione, *rettifficati* se sono stati assoggettati a ulteriori trattamenti per purificarli, *denaturati*, se sono stati appositamente addizionati di sostanze tali da renderli inservibili per la preparazione di bevande. Gli spiriti prendono poi nomi speciali a seconda delle materie prime adoperate per ottenerli. Così si chiamano *Acquaviti di vino* o *Cognac* (Arzente) quelle ottenute dal vino, *Rhum* dalle melazze di canna, *Kirsch* dalle ciliegie, *Whisky* dai cereali, *Grappe* delle vinaccie, ecc.

Con gli spiriti rettificati si fabbricano poi tanto le acquaviti come i *Liquori*, mediante l'aggiunta di sostanze diverse, come essenze naturali o artificiali, zuccheri, sostanze amare e simili.

I saggi da farsi sugli spiriti e liquori comprendono un certo numero di ricerche che sono eguali per tutti i prodotti, come la valutazione del grado alcoolometrico, la determinazione dell'estratto, delle ceneri, la ricerca delle impurezze e dei denaturanti; ed un certo numero di altre ricerche che si fanno soltanto per alcuni prodotti, come ad esempio la ricerca dell'acido cianidrico nei Kirsch, degli zuccheri nei liquori, ecc. Delle prime si tratterà qui di seguito sotto il titolo: *Metodi generali*, delle seconde successivamente nella *Parte speciale*.

I risultati si esprimono nel modo seguente: l'alcool per cento in volume con due cifre decimali, l'estratto, gli zuccheri e le ceneri in grammi per litro con due cifre decimali, le impurezze dell'alcool in milligrammi per 100 cm.^{3} di alcool anidro, l'acido cianidrico libero e combinato e l'aldeide benzoica in milligrammi per litro senza decimali.

Qualunque sia il prodotto da saggiarsi ha speciale importanza la presa del campione, per la quale si dovranno osservare le norme seguenti:

Presa del campione. – Il campione deve essere prelevato dai recipienti o fusti dopo avere ben mescolato la massa, oppure si preleva, con sifoni speciali, in strati differenti, mescolando poi insieme le diverse porzioni (1). Se il prodotto da esaminarsi si trova ripartito in diversi fusti, volendo un campione unico, bisognerà mescolare delle quantità di liquido, tolte dai diversi recipienti, in modo che siano proporzionali al contenuto di ciascuno. Però, specialmente se non si è assolutamente certi dell'identità del prodotto contenuto nei singoli recipienti, sarà sempre preferibile prendere un campione separato da ciascuno di essi, indicando il quantitativo rappresentato da ciascun campione.

La quantità di liquido necessario per l'analisi varia a seconda delle determinazioni che si richiedono; in generale ne occorre da mezzo litro ad un litro. Ogni campione dovrà essere condizionato in bottiglie ben pulite ed asciutte, piene e perfettamente chiuse.

METODI GENERALI

1. Caratteri organolettici.

Si devono osservare: il colore, la limpidità, l'odore ed il sapore del campione in esame. È sopratutto importante la *degustazione*, che, se fatta da persona pratica, può dare indizi di molta importanza sulla qualità del prodotto, e che costituisce il complemento necessario dell'analisi chimica.

Per ben apprezzare l'odore ed il sapore di un liquido alcoolico, si consiglia il seguente procedimento: In un grande matraccio conico di circa 200 cm.^{3} (2), si versano alcuni centimetri cubi del liquido (20–25 cm.^{3}) e vi si aggiunge tanta acqua tiepida da portarlo a circa 30% di alcool in volume, si chiude il matraccio, si agita, indi si apre e si fiuta. Poi si assaggia, tenendo in bocca per qualche momento un poco del liquido tiepido, che poi si rigetta, e si tiene conto dell'impressione risentita dal palato, sia durante la degustazione che dopo di essa. Il saggio è più decisivo se lo si fa di confronto con uno spirito tipo.

(1) Ciò è assolutamente necessario, specialmente quando gli spiriti sono contenuti in grandi recipienti di molti ettolitri, nei quali si formano delle stratificazioni che possono variare nel peso specifico e quindi nella gradazione alcoolica.

(2) Nella pratica la degustazione si fa adoperando bicchieri speciali rigonfiati alla base e cilindrici nella parte superiore.

È impossibile dare delle norme precise sull'apprezzamento di questi caratteri, perchè solo la pratica può porre in grado di apprezzare, in tal modo, la maggiore o minore purezza dell'alcool, la natura delle impurezze dominanti, e l'aroma speciale caratteristico dei diversi prodotti.

Un altro saggio per apprezzare l'odore di alcuni spiriti, specialmente acquaviti, consiste nel versare in un bicchiere una piccola quantità del liquido col quale se ne bagnano le pareti eliminando poi l'eccesso; si copre il bicchiere con un foglio di carta e si lascia a sè sino al giorno dopo, ed allora si sente l'odore del residuo. Si apprezzano in tal modo specialmente i profumi aggiunti.

Quando si abbiano ad esaminare dei liquori od altri prodotti ricchi di materie estranee all'alcool, sarà opportuno degustare, oltre che il prodotto tal quale, anche il suo distillato, eventualmente privato degli olii essenziali, per avere buoni indizi sulla qualità dell'alcool adoperato nella sua fabbricazione.

2. Determinazione dell'alcool.

La quantità d'alcool contenuta nelle materie spiritose, cioè il loro *Grado alcoolico*, si determina indirettamente, deducendolo dal peso specifico, oppure direttamente con gli alcoolometri.

Se trattasi d'un prodotto che non contiene quantità sensibili di materie fisse (il che si può riconoscere mediante un saggio preliminare, evaporando un poco della sostanza in esame in una capsula, al bagno-maria), e se non sono presenti quantità notevoli di materie volatili estranee all'alcool etilico e all'acqua, come acidi od alcali volatili ed olii essenziali, il peso specifico si determina sul liquido tal quale. Se invece si ha uno spirito contenente quantità apprezzabili di sostanze estranee, è necessario eliminarle dal liquido, prima di determinarvi il peso specifico, ciò che si fa con i seguenti trattamenti preliminari.

1. Trattamenti preliminari. – Quando le sostanze estranee sono materie fisse (estratti, zuccheri, ecc.), acidi od alcali volatili, per eliminarle si procede come si descrive in *A*; quando invece sono olii essenziali, si procede come in *B*.

A) In presenza di materie fisse. – Si possono avere due casi, cioè: se non vi sono presenti acidi od alcali volatili, oppure se si trovano anche questi.

1° Se il liquido in esame è privo di acidi od alcali volatili e non contiene più del 60% circa di alcool in volume, si riempie con esso fin quasi al segno un palloncino di 100 o 200 cm.^{3}, si porta alla

temperatura di 15°, tenendolo per un certo tempo in un bagno di acqua a questa temperatura, indi si porta, col liquido stesso, esattamente fino al segno. Si versa quindi il contenuto del palloncino in un matraccio, evitando ogni perdita e lavando due o tre volte il palloncino graduato con alcuni centimetri cubi d'acqua distillata che si aggiungono al liquido. Si collega poi il matraccio ad un refrigerante e se ne distilla almeno tre quarti del volume originario, raccogliendo il distillato nello stesso palloncino graduato che ha servito a misurare il liquido in esame, poi si raffredda a 15°, e si porta al segno con acqua distillata. Del liquido così ottenuto si fa poi la determinazione del peso specifico.

Se il liquido in esame contiene, invece, più del 60% di alcool, se ne misurano esattamente 100 cm.^{3} a 15° in un palloncino graduato, si portano in un matraccio conico lavando come prima il palloncino con acqua, e si diluiscono ad un volume circa doppio; quindi si distilla come precedentemente, raccogliendo il distillato in un palloncino da 200 cm.^{3} e portandolo poi al segno a 15° con acqua distillata. Del liquido ottenuto si fa la determinazione del peso specifico, tenendo poi conto, nel calcolo del grado alcoolico, della diluizione effettuata.

2° Se lo spirito in esame contiene anche acidi od alcali volatili, bisogna prima di distillare, neutralizzarli esattamente con potassa caustica o con acido solforico diluito; per il resto si procede come è indicato sopra.

B) In presenza di olii volatili. – Quando questi si trovano presenti in quantità apprezzabili, si possono eliminare con uno dei due metodi seguenti:

1° In un imbuto a rubinetto si sbattono cautamente, onde evitare una intima emulsione, 50 cm.^{3} del liquido alcoolico con 100 cm.^{3} di una soluzione di cloruro di sodio al 10% e 100 cm.^{3} di olio di vaselina. Dopo alcuni minuti di riposo si agita nuovamente con precauzione, e si ripete questa operazione per altre 3 o 4 volte, finchè da ultimo si lascia in riposo sino a separazione completa dei due strati. Una volta bene separati questi due strati, si lascia colare il liquido alcoolico sottostante, raccogliendolo in un matraccio conico e si lava più volte l'olio di vaselina con nuova soluzione di cloruro sodico, adoperandone in tutto circa 75 cm.^{3}. Questo liquido di lavaggio si raccoglie nello stesso matraccio che contiene il liquido alcoolico, e si distilla infine il liquido totale così ottenuto, raccogliendo il distillato in un palloncino tarato da 200 cm.^{3}. Del distillato, portato esattamente a volume, si determina il peso specifico, e da questo si calcola la quantità di alcool presente, la quale, moltiplicata per 4 dà la percentuale di alcool contenuta nel liquido alcoolico.

2° Si porta il liquido alcoolico al grado apparente di circa 30% in volume; 100 cm.³ del liquido ottenuto si agitano con 100 cm.³ di olio minerale (ottenuto raccogliendo le frazioni di un petrolio che bollono fra 140° e 230°, di peso specifico circa 0.812), e dopo aver lasciato riposare si separa lo strato idroalcoolico; si lava il petrolio un paio di volte con poca acqua (circa 25 cm.³ per volta), che si separa e si unisce al liquido idroalcoolico; e infine si distilla raccogliendo circa 110 cm³, che si ridistillano nuovamente, portando il distillato a 100 cm.³. Dal peso specifico del distillato si deduce il grado esatto dell'alcool portato al grado apparente di circa 30°, e, conoscendo la diluizione effettuata, se ne calcola il grado dell'alcool originario.

L'eliminazione degli olii volatili non è ordinariamente necessaria negli spiriti, soltanto è richiesta talvolta, per alcuni prodotti speciali, come ad es. nelle essenze per liquori, i quali dànno un distillato che per diluizione con acqua si intorbida e lascia separare piccole goccioline oleose.

2. Determinazione del grado alcoolico dal peso specifico. – Si determina prima il peso specifico del liquido alcoolico con gli apparecchi descritti qui di seguito, quindi si deduce il grado al coolico come è indicato più avanti a pag. 263.

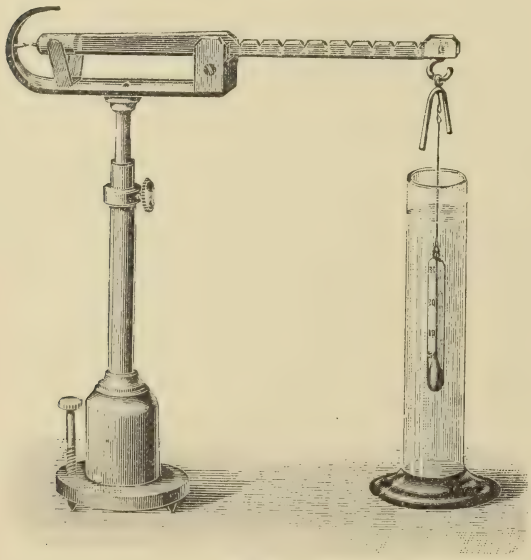

Fig. 50.

1. Apparecchi e modo di usarli. – Si usano ordinariamente, la bilancia di Westphal o i picnometri.

a) *Bilancia di Westphal.* – Questo strumento, che è raffigurato nella fig. 50, è una bilancia idrostatica, la cui colonna è formata da due pezzi scorrevoli uno dentro l'altro, in modo da potersi alzare od abbassare a volontà, e può rendersi perfettamente verticale mediante una vite, la cui punta forma uno dei tre piedi della base della colonna stessa. Questa porta alla sommità un sostegno, munito di un doppio piano inclinato di acciaio, sulla cui intersezione si appoggia, mediante un coltello, un

giogo a bracci disuguali. Il braccio più corto è più grosso e pesante, e termina in un rigonfiamento cilindrico munito di una punta che, quando il giogo è in equilibrio, collima esattamente con un'altra punta fissa al sostegno. Il braccio più lungo è più leggiero, e porta all'estremità un uncino, a cui si può appendere, mediante un sottile filo di platino, un galleggiante cilindrico di vetro, che ordinariamente contiene anche un termometro; esso braccio è graduato, fra il punto d'appoggio e il punto di sospensione del galleggiante, in 10 parti uguali, segnate da intaccature. Le dimensioni e il peso delle diverse parti dell'apparecchio sono regolati in modo che, quando la colonna è perfettamente verticale, ed il galleggiante è appeso all'uncino, il giogo sia in equilibrio. Per mettere la colonna in posizione verticale, si utilizza la vite che ne forma uno dei piedi, e che deve trovarsi esattamente nella stessa direzione del giogo, come è indicato nella figura.

Se ora si fa immergere il galleggiante in un liquido, l'equilibrio viene turbato; per ristabilirlo si fa uso di una serie di pesi a cavaliere di quattro grandezze, nel rapporto di 1000 : 100 . 10 : 1, da collocarsi all'estremità o a una determinata divisione del braccio graduato. La serie dei pesi è costituita di due o tre pesi della prima grandezza e di uno per ciascuna delle grandezze successive. I pesi della prima grandezza sono uguali al peso dell'acqua distillata a 15° C. (1) spostata dal galleggiante; onde uno di essi, appeso all'estremità del braccio quando il galleggiante è immerso nell'acqua a quella temperatura, riporta esattamente il giogo alla posizione di equilibrio. Se il galleggiante è immerso in un altro liquido che non sia l'acqua, alla stessa temperatura, si ristabilirà l'equilibrio collocando, per tentativi, diversi pesi, a cominciare dai maggiori, a diverse divisioni del braccio, avvertendo di collocare sempre, nel caso di liquidi più pesanti dell'acqua (di p. sp. compreso fra 1 e 2) uno dei pesi della prima grandezza all'estremità del braccio.

Dalla posizione dei singoli pesi così collocati sul braccio della bilancia per stabilire l'equilibrio, si dedurrà il peso specifico del liquido considerato a 15°, rispetto all'acqua alla stessa temperatura (p. sp. a 15°/15°), tenendo presente che i pesi della prima grandezza, se posti all'estremità del braccio, rappresentano unità del numero che esprime il peso specifico, e se collocati alla divisione 1ª, 2ª, 3ª.... del braccio rappresentano rispettivamente 1, 2, 3.... unità della prima cifra decimale; e che i pesi delle successive grandezze, collocati sulle mede-

(1) Si costruiscono anche bilancie di Westphal coi pesi graduati per altre temperature normali per es. 17°,5 o 20°, a seconda dei casi per cui devon servire.

sime divisioni, indicano altrettante unità della 2ª, 3ª e 4ª decimale del peso specifico.

Per esempio, se per un dato liquido si ha l'equilibrio ponendo uno dei pesi della prima grandezza alla divisione 8ª, ed i pesi delle successive grandezze (seconda, terza, quarta) rispettivamente alla 9ª, 5ª ed 8ª divisione, il peso specifico del liquido a 15°/15° sarà 0.8958. Se invece si è dovuto porre un peso della prima grandezza all'estremità del braccio, un altro simile alla divisione 2ª, uno della seconda alla divisione 7ª e uno della quarta alla divisione 5ª, il peso specifico sarà 1.2705.

Prima di adoperare la bilancia di Westphal, bisogna regolare il piede con la vite (la quale deve trovarsi dal lato del braccio più corto), in modo che la colonna sia verticale, ciò che si riconosce constatando che il giogo si mette in equilibrio quando il galleggiante è appeso all'uncino e immerso nell'aria. Per verificare l'esattezza dello strumento e dei pesi, si immerge il galleggiante nell'acqua distillata alla temperatura normale (1), e si osserva anzitutto se ciascuno dei pesi maggiori, appeso all'estremità del braccio, ristabilisce esattamente l'equilibrio; questo deve essere altresì mantenuto ponendo due pesi di prima grandezza rispettivamente alle divisioni 9ª e 1ª, 8ª e 2ª, 7ª e 3ª, 6ª e 4ª, e ambedue alla 5ª (per collocare due pesi alla stessa divisione, se ne appende uno all'estremità ricurva di una delle branche dell'altro). Infine si deve avere l'equilibrio con un peso di prima grandezza alla divisione 9ª e quello di seconda grandezza all'estremità del braccio, con entrambi alla divisione 9ª e quello di terza grandezza all'estremità, e con tutti e tre alla divisione 9ª e l'ultimo peso all'estremità.

Nel procedere alle esperienze, sia per la verifica, sia per la determinazione del peso specifico di un liquido, occorre aver cura che il galleggiante sia sempre ugualmente immerso; e precisamente, nella posizione di equilibrio, deve immergersi nel liquido, oltre alla parte attortigliata del filo di platino, una porzione del filo stesso di uguale lunghezza, osservando che nessuna bollicina d'aria resti aderente al galleggiante stesso. Per fare le osservazioni, si lascia oscillare liberamente il giogo finchè si ferma, guardando se le due punte, mobile e fissa, si dispongono esattamente una contro l'altra.

Quando occorra cambiare il galleggiante di una data bilancia di Westphal, esso deve avere esattamente lo stesso peso; e poichè la grandezza dei pesi a cavaliere dipende dal volume del galleggiante stesso, occorrerà cambiare al tempo stesso anche la serie dei pesi. Ciò

(1) Per constatare la temperatura del liquido con sicurezza, è preferibile, invece del termometro contenuto nel galleggiante, usare un termometro separato, di esattezza sicura, e diviso possibilmente in quinti o in decimi di grado.

si evita usando i galleggianti di Reimann, i quali hanno un peso e un volume fisso e determinato: il tipo usuale ha un peso di 15 gr. col filo di sospensione, e sposta 5 gr. di acqua distillata a temperatura normale; in tal modo i pesi di prima grandezza sono di 5 gr., e i successivi rispettivamente di 0.5, di 0.05 e di 0.005.

b) *Picnometri.* – Questi constano di un recipiente di vetro a collo sottile munito d'un segno d'affioramento. Per determinare il peso specifico di un liquido mediante un picnometro, lo si pesa prima vuoto (P), poi pieno d'acqua fino al segno (P') infine pieno del liquido di cui si vuol determinare il peso specifico (P''). Prima di portare esattamente al segno, occorre sempre tenere il picnometro col liquido in un ambiente alla temperatura voluta (per gli spiriti generalmente a 15°), per un tempo sufficiente a che il liquido assuma la temperatura stessa. Se P, P' e P'' sono i pesi così trovati, $P'' - P$ e $P' - P$ saranno i pesi di uguali volumi del liquido in esame e di acqua alla medesima temperatura, onde il peso specifico del liquido sarà dato dal rapporto

$$\frac{P'' - P}{P' - P}.$$

Una forma di picnometro che si presta bene a determinazioni molto esatte, anche con piccole quantità di liquido, è quello di Sprengel, formato da un tubo ad U terminato da due tubetti capillari piegati ad angolo retto; uno di questi è meno sottile e porta un segno. Per riempirlo, si aspira dal tubo più sottile, mentre l'altro è immerso nel liquido; poi si toglie cautamente l'eccesso di liquido mediante carta bibula da uno dei capi, finchè il tubo più sottile rimane pieno per capillarità e nell'altro il liquido arriva al segno; i due capi si chiudono infine con piccoli coperchi smerigliati.

2. Calcolo del grado alcoolico dal peso specifico. – Determinato con uno dei metodi sopra indicati (abitualmente con la bilancia di Westphal) il peso specifico dell'alcool o del distillato riportato al volume primitivo, se ne deduce la percentuale di alcool etilico mediante apposite tabelle. Quelle comunemente adoperate sono calcolate pei pesi specifici alla temperatura di 15° C., riferiti all'acqua alla stessa temperatura, e da esse è ricavata la tabella XX riportata qui appresso, che va dal 25 al 100% di alcool in volume, di 5 in 5 unità della quarta decimale del peso specifico. La parte della tabella stessa che si riferisce a liquidi alcoolici contenenti fino al 26% di alcool in volume, e che serve specialmente per le birre ed i vini, è riportata integralmente, cioè di unità in unità della quarta decimale, al Cap. Vini a pag. 185 e seguenti (V. Tab. XVII).

TABELLA XX.

Calcolo del grado alcoolico dal peso specifico.

Peso specifico a 15°/15°	Alcool % in peso	Alcool % in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Alcool % in peso	Alcool % in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Alcool % in peso	Alcool % in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³
0 9710	20 52	25 08	19 91	0 9500	34 56	41 33	32 80	0 9290	45 22	52 89	41 97
0 9705	20 92	25 56	20 28	0 9495	34 84	41 64	33 05	0 9285	45 46	53 14	42 17
0 9700	21 32	26 03	20 66	0 9490	35 11	41 95	33 30	0 9280	45 69	53 39	42 37
0 9695	21 71	26 50	21 03	0 9485	35 39	42 26	33 54	0 9275	45 93	53 63	42 56
0 9690	22 10	26 96	21 40	0 9480	35 66	42 57	33 78	0 9270	46 16	53 88	42 76
0 9685	22 49	27 42	21 76	0 9475	35 94	42 87	34 02	0 9265	46 39	54 12	42 95
0 9680	22 87	27 87	22 12	0 9470	36 21	43 17	34 26	0 9260	46 63	54 36	43 14
0 9675	23 25	28 32	22 47	0 9465	36 48	43 47	34 50	0 9255	46 86	54 60	43 33
0 9670	23 63	28 76	22 82	0 9460	36 75	43 77	34 73	0 9250	47 09	54 84	43 52
0 9665	24 00	29 20	23 17	0 9455	37 01	44 06	34 96	0 9245	47 32	55 08	43 71
0 9660	24 37	29 64	23 52	0 9450	37 28	44 35	35 20	0 9240	47 55	55 32	43 90
0 9655	24 73	30 06	23 86	0 9445	37 54	44 64	35 43	0 9235	47 78	55 56	44 09
0 9650	25 09	30 49	24 19	0 9440	37 80	44 93	35 66	0 9230	48 01	55 80	44 28
0 9645	25 45	30 91	24 53	0 9435	38 07	45 22	35 88	0 9225	48 24	56 03	44 47
0 9640	25 81	31 32	24 85	0 9430	38 33	45 50	36 11	0 9220	48 47	56 27	44 65
0 9635	26 16	31 73	25 18	0 9425	38 59	45 79	36 34	0 9215	48 70	56 50	44 84
0 9630	26 51	32 14	25 50	0 9420	38 84	46 07	36 56	0 9210	48 93	56 74	45 03
0 9625	26 85	32 54	25 82	0 9415	39 10	46 35	36 78	0 9205	49 16	56 97	45 21
0 9620	27 19	32 93	26 13	0 9410	39 35	46 63	37 00	0 9200	49 39	57 21	45 40
0 9615	27 53	33 33	26 45	0 9405	39 61	46 90	37 22	0 9195	49 61	57 44	45 58
0 9610	27 86	33 71	26 75	0 9400	39 86	47 18	37 44	0 9190	49 84	57 67	45 76
0 9605	28 19	34 10	27 06	0 9395	40 11	47 45	37 66	0 9185	50 07	57 90	45 95
0 9600	28 52	34 47	27 36	0 9390	40 37	47 72	37 87	0 9180	50 29	58 13	46 13
0 9595	28 85	34 85	27 66	0 9385	40 62	47 99	38 09	0 9175	50 52	58 36	46 31
0 9590	29 17	35 22	27 95	0 9380	40 87	48 26	38 30	0 9170	50 75	58 59	46 49
0 9585	29 49	35 59	28 24	0 9375	41 11	48 53	38 51	0 9165	50 97	58 82	46 67
0 9580	29 81	35 95	28 53	0 9370	41 36	48 80	38 72	0 9160	51 20	59 05	46 86
0 9575	30 12	36 31	28 82	0 9365	41 61	49 06	38 93	0 9155	51 42	59 27	47 04
0 9570	30 43	36 67	29 10	0 9360	41 85	49 33	39 14	0 9150	51 65	59 50	47 22
0 9565	30 74	37 02	29 38	0 9355	42 10	49 59	39 35	0 9145	51 87	59 72	47 39
0 9560	31 05	37 37	29 66	0 9350	42 34	49 85	39 56	0 9140	52 09	59 95	47 57
0 9555	31 36	37 72	29 93	0 9345	42 59	50 11	39 76	0 9135	52 32	60 17	47 75
0 9550	31 66	38 06	30 21	0 9340	42 83	50 37	39 97	0 9130	52 54	60 40	47 93
0 9545	31 96	38 40	30 48	0 9335	43 07	50 62	40 17	0 9125	52 76	60 62	48 11
0 9540	32 25	38 74	30 74	0 9330	43 31	50 88	40 38	0 9120	52 99	60 84	48 28
0 9535	32 55	39 07	31 01	0 9325	43 55	51 14	40 58	0 9115	53 21	61 06	48 46
0 9530	32 84	39 40	31 27	0 9320	43 79	51 39	40 78	0 9110	53 43	61 29	48 64
0 9525	33 13	39 73	31 53	0 9315	44 03	51 64	40 98	0 9105	53 65	61 51	48 81
0 9520	33 42	40 06	31 79	0 9310	44 27	51 89	41 18	0 9100	53 88	61 73	48 99
0 9515	33 71	40 38	32 05	0 9305	44 51	52 14	41 38	0 9095	54 10	61 95	49 16
0 9510	33 99	40 70	32 30	0 9300	44 75	52 39	41 58	0 9090	54 32	62 17	49 33
0 9505	34 28	41 02	32 55	0 9295	44 98	52 64	41 78	0 9085	54 54	62 39	49 51

Segue TABELLA XX.

Calcolo del grado alcoolico dal peso specifico.

Peso specifico a 15°/15°	Alcool % in peso	Alcool % in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Alcool % in peso	Alcool % in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Alcool % in peso	Alcool % in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³
0 9080	54 76	62 61	49 68	0 8870	63 90	71 36	56 63	0 8660	72 79	79 37	62 98
0 9075	54 98	62 82	49 86	0 8865	64 11	71 56	56 79	0 8655	73 00	79 55	63 13
0 9070	55 20	63 04	50 03	0 8860	64 33	71 76	56 94	0 8650	73 21	79 73	63 27
0 9065	55 43	63 26	50 20	0 8855	64 54	71 96	57 10	0 8645	73 42	79 91	63 41
0 9060	55 65	63 47	50 37	0 8850	64 75	72 15	57 26	0 8640	73 63	80 09	63 56
0 9055	55 87	63 69	50 54	0 8845	64 97	72 35	57 42	0 8635	73 83	80 27	63 70
0 9050	56 09	63 91	50 71	0 8840	65 18	72 55	57 57	0 8630	74 04	80 45	63 85
0 9045	56 31	64 12	50 89	0 8835	65 40	72 74	57 73	0 8625	74 25	80 63	63 99
0 9040	56 52	64 34	51 06	0 8830	65 61	72 94	57 88	0 8620	74 46	80 81	64 13
0 9035	56 74	64 55	51 23	0 8825	65 82	73 14	58 04	0 8615	74 67	80 99	64 27
0 9030	56 96	64 76	51 39	0 8820	66 04	73 33	58 19	0 8610	74 87	81 17	64 41
0 9025	57 18	64 98	51 56	0 8815	66 25	73 53	58 35	0 8605	75 08	81 34	64 55
0 9020	57 40	65 19	51 73	0 8810	66 46	73 72	58 50	0 8600	75 29	81 52	64 69
0 9015	57 62	65 40	51 90	0 8805	66 67	73 92	58 66	0 8595	75 50	81 70	64 84
0 9010	57 84	65 61	52 07	0 8800	66 89	74 11	58 81	0 8590	75 70	81 87	64 97
0 9005	58 06	65 82	52 24	0 8795	67 10	74 30	58 96	0 8585	75 91	82 05	65 11
0 9000	58 27	66 03	52 40	0 8790	67 31	74 49	59 12	0 8580	76 12	82 23	65 25
0 8995	58 49	66 24	52 57	0 8785	67 52	74 69	59 27	0 8575	76 32	82 40	65 39
0 8990	58 71	66 45	52 74	0 8780	67 74	74 88	59 42	0 8570	76 53	82 57	65 53
0 8985	58 93	66 66	52 90	0 8775	67 95	75 07	59 57	0 8565	76 74	82 75	65 67
0 8980	59 15	66 87	53 07	0 8770	68 16	75 26	59 73	0 8560	76 94	82 92	65 81
0 8975	59 36	67 08	53 23	0 8765	68 37	75 45	59 88	0 8555	77 15	83 10	65 94
0 8970	59 58	67 29	53 40	0 8760	68 58	75 64	60 03	0 8550	77 35	83 27	66 08
0 8965	59 80	67 50	53 56	0 8755	68 80	75 84	60 18	0 8545	77 56	83 44	66 22
0 8960	60 02	67 70	53 73	0 8750	69 01	76 02	60 33	0 8540	77 76	83 61	66 36
0 8955	60 23	67 91	53 89	0 8745	69 22	76 21	60 48	0 8535	77 97	83 78	66 49
0 8950	60 45	68 12	54 05	0 8740	69 43	76 40	60 63	0 8530	78 17	83 96	66 63
0 8945	60 66	68 32	54 22	0 8735	69 64	76 59	60 78	0 8525	78 38	84 13	66 76
0 8940	60 88	68 53	54 38	0 8730	69 85	76 78	60 93	0 8520	78 58	84 30	66 90
0 8935	61 10	68 73	54 54	0 8725	70 06	76 97	61 08	0 8515	78 79	84 47	67 03
0 8930	61 31	68 94	54 71	0 8720	70 27	77 15	61 23	0 8510	78 99	84 64	67 16
0 8925	61 53	69 14	54 87	0 8715	70 48	77 34	61 38	0 8505	79 20	84 80	67 30
0 8920	61 75	69 34	55 03	0 8710	70 70	77 53	61 52	0 8500	79 40	84 97	67 43
0 8915	61 96	69 55	55 19	0 8705	70 91	77 71	61 67	0 8495	79 60	85 14	67 57
0 8910	62 18	69 75	55 35	0 8700	71 12	77 90	61 82	0 8490	79 81	85 31	67 70
0 8905	62 39	69 95	55 51	0 8695	71 33	78 08	61 97	0 8485	80 01	85 47	67 83
0 8900	62 61	70 16	55 67	0 8690	71 54	78 27	62 11	0 8480	80 21	85 64	67 96
0 8895	62 82	70 36	55 83	0 8685	71 74	78 45	62 26	0 8475	80 42	85 81	68 09
0 8890	63 04	70 56	55 99	0 8680	71 95	78 64	62 40	0 8470	80 62	85 97	68 23
0 8885	63 25	70 76	56 15	0 8675	72 16	78 82	62 55	0 8465	80 82	86 14	68 36
0 8880	63 47	70 96	56 31	0 8670	72 37	79 00	62 69	0 8460	81 02	86 30	68 49
0 8875	63 68	71 16	56 47	0 8665	72 58	79 18	62 84	0 8455	81 22	86 46	68 62

Segue TABELLA XX.

Calcolo del grado alcoolico dal peso specifico.

Peso specifico a 15°/15°	Alcool % in peso	Alcool % in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Alcool % in peso	Alcool % in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³	Peso specifico a 15°/15°	Alcool % in peso	Alcool % in volume	Grammi di alcool in 100 cm.³
0 8450	81 43	86 63	68 75	0 8275	88 31	92 01	73 02	0 8105	94 55	96 49	76 57
0 8445	81 63	86 79	68 88	0 8270	88 50	92 15	73 13	0 8100	94 73	96 61	76 67
0 8440	81 83	86 95	69 00	0 8265	88 69	92 30	73 24	0 8095	94 90	96 73	76 76
0 8435	82 03	87 11	69 13	0 8260	88 88	92 44	73 36	0 8090	95 08	96 85	76 86
0 8430	82 23	87 28	69 26	0 8255	89 07	92 58	73 47	0 8085	95 25	96 96	76 95
0 8425	82 43	87 44	69 39	0 8250	89 26	92 72	73 58	0 8080	95 43	97 08	77 04
0 8420	82 63	87 60	69 52	0 8245	89 45	92 86	73 69	0 8075	95 60	97 19	77 13
0 8415	82 83	87 76	69 64	0 8240	89 64	93 00	73 80	0 8070	95 77	97 31	77 22
0 8410	83 03	87 92	69 77	0 8235	89 83	93 14	73 91	0 8065	95 94	97 42	77 31
0 8405	83 23	88 08	69 90	0 8230	90 02	93 28	74 02	0 8060	96 11	97 54	77 40
0 8400	83 43	88 23	70 02	0 8225	90 20	93 41	74 13	0 8055	96 29	97 65	77 49
0 8395	83 63	88 39	70 15	0 8220	90 39	93 55	74 24	0 8050	96 46	97 76	77 58
0 8390	83 83	88 55	70 27	0 8215	90 58	93 68	74 35	0 8045	96 63	97 87	77 67
0 8385	84 03	88 71	70 40	0 8210	90 76	93 82	74 45	0 8040	96 79	97 99	77 76
0 8380	84 22	88 86	70 52	0 8205	90 95	93 95	74 56	0 8035	96 96	98 09	77 85
0 8375	84 42	89 02	70 65	0 8200	91 13	94 09	74 66	0 8030	97 13	98 20	77 93
0 8370	84 62	89 18	70 77	0 8195	91 32	94 22	74 77	0 8025	97 30	98 31	78 02
0 8365	84 82	89 33	70 89	0 8190	91 50	94 35	74 87	0 8020	97 47	98 42	78 10
0 8360	85 01	89 48	71 01	0 8185	91 68	94 48	74 98	0 8015	97 63	98 52	78 19
0 8355	85 21	89 64	71 14	0 8180	91 87	94 61	75 08	0 8010	97 80	98 63	78 27
0 8350	85 41	89 79	71 26	0 8175	92 05	94 75	75 19	0 8005	97 97	98 74	78 36
0 8345	85 60	89 94	71 38	0 8170	92 23	94 87	75 29	0 8000	98 13	98 84	78 44
0 8340	85 80	90 09	71 50	0 8165	92 41	95 00	75 39	0 7995	98 30	98 95	78 52
0 8335	85 99	90 24	71 62	0 8160	92 59	95 13	75 49	0 7990	98 46	99 05	78 61
0 8330	86 19	90 40	71 74	0 8155	92 77	95 26	75 59	0 7985	98 63	99 15	78 69
0 8325	86 38	90 55	71 85	0 8150	92 96	95 38	75 69	0 7980	98 79	99 26	78 77
0 8320	86 58	90 70	71 97	0 8145	93 13	95 51	75 79	0 7975	98 95	99 36	78 85
0 8315	86 77	90 84	72 09	0 8140	93 31	95 63	75 89	0 7970	99 11	99 46	78 93
0 8310	86 97	90 99	72 21	0 8135	93 49	95 76	75 99	0 7965	99 28	99 56	79 01
0 8305	87 16	91 14	72 33	0 8130	93 67	95 88	76 09	0 7960	99 44	99 66	79 08
0 8300	87 35	91 29	72 44	0 8125	93 85	96 00	76 19	0 7955	99 60	99 76	79 16
0 8295	87 55	91 43	72 56	0 8120	94 03	96 13	76 29	0 7950	99 76	99 86	79 24
0 8290	87 74	91 58	72 67	0 8115	94 20	96 25	76 38	0 7945	99 92	99 95	79 32
0 8285	87 93	91 72	72 79	0 8110	94 38	96 37	76 48	0 7942	100 00	100 00	79 36
0 8280	88 12	91 87	72 90								

La tabella XX è a quattro colonne. Nella prima è indicato il peso specifico della miscela idroalcoolica a 15°/15°, con 4 cifre decimali, in ordine decrescente. Nella seconda colonna è segnato il per-

cento d'alcool in peso (gr. d'alcool in 100 gr.), nella terza il percento in volume (cm.^{3} d'alcool in 100 cm.^{3}) e nella quarta i grammi d'alcool in 100 cm.^{3} del liquido, corrispondenti al peso specifico indicato nella prima colonna.

Se il peso specifico fu determinato sul liquido tal quale, la tabella dà direttamente le percentuali. Se si determinò sul distillato riportato al volume primitivo, il percento d'alcool in volume e i gr. d'alcool in 100 cm.^{3} si leggono direttamente, ed infine le quantità trovate si raddoppieranno qualora il distillato sia stato portato al volume doppio rispetto al liquido originario. L'alcool per cento in peso nel liquido primitivo si trova invece determinando il peso specifico di quest'ultimo a 15°/15° e applicando poi la formula:

$$x = \frac{k\,g}{0.999154\,s}$$

ove s è il peso specifico del liquido primitivo, g i grammi d'alcool in 100 cm.^{3}, corrispondenti al p. sp. del distillato, k l'eventuale diluizione eseguita, 0.999154 è il peso di 1 cm.^{3} d'acqua a 15° C., e x il percento d'alcool in peso nel liquido in esame.

Gli stessi procedimenti sono indicati nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

3. Determinazione diretta del grado alcoolico mediante gli alcoolometri. – Nella pratica commerciale si suole evitare la determinazione del peso specifico e l'uso delle tabelle, determinando direttamente il grado alcoolico mediante areometri appositamente graduati detti *Alcoolometri.*

Il più usato è l'*Alcoolometro di Gay-Lussac,* che è graduato a 15° C. e dà il grado dell'alcool in volume (cm.^{3} di alcool etilico in 100 cm.^{3} di liquido a 15° C.). L'*Alcoolometro ufficiale italiano,* agli effetti fiscali, è quello *di Tralles,* che differisce dal precedente soltanto per essere graduato a 15°,56 C. (12° e $^4/_9$ Réaumur = 15° e $^5/_9$ C. = 60° Fahrenheit), onde le sue indicazioni sono di ben poco differenti da quelle dell'alcoolometro di Gay-Lussac. Gli alcoolometri ufficiali portano un termometro nella loro parte inferiore, e sono ordinariamente costituiti da una serie di tre pezzi, le cui graduazioni vanno rispettivamente da 0 a 47 gradi alcoolometrici (divisi in mezzi gradi), da 45 a 77 (divisi in quinti di grado), e da 75 a 100 (divisi in decimi).

Per adoperare un alcoolometro, si deve pulirlo e asciugarlo accuratamente, quindi immergerlo nel liquido posto in un vaso cilindrico e tenuto alla temperatura voluta, accompagnandolo colla mano e agitandolo alquanto per far distaccare le bollicine d'aria aderenti allo

TABELLA XXI. *Correzione del grado alcoolometrico Gay-Lussac per riportarlo a 15° C.*

Temperatura C.	Grado apparente segnato dall'alcoolometro																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
	Grado reale alla temperatura normale																								
10°	1.4	2.4	3.4	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.6	11.7	12.7	13.8	14.9	16.0	17.0	18.1	19.2	20.2	21.3	22.4	23.5	24.6	25.7	26.8
11	1.3	2.4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.4	8.4	9.4	10.5	11.6	12.6	13.6	14.7	15.8	16.8	17.9	19.0	20.0	21.0	22.1	23.2	24.3	25.4	26.5
12	1.2	2.3	3.3	4.3	5.3	6.3	7.3	8.3	9.3	10.4	11.5	12.5	13.5	14.6	15.6	16.6	17.6	18.7	19.7	20.7	21.8	22.9	24.0	25.1	26.1
13	1.2	2.2	3.2	4.2	5.2	6.2	7.2	8.2	9.2	10.3	11.4	12.4	13.4	14.4	15.4	16.4	17.4	18.5	19.5	20.5	21.5	22.6	23.6	24.7	25.7
14	1.1	2.1	3.1	4.1	5.1	6.1	7.1	8.1	9.1	10.2	11.2	12.2	13.2	14.2	15.2	16.2	17.2	18.2	19.2	20.2	21.2	22.3	23.3	24.3	25.3
15	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0	17.0	18.0	19.0	20.0	21.0	22.0	23.0	24.0	25.0
16	0.9	1.9	2.9	3.9	4.9	5.9	6.9	7.9	8.9	9.9	10.9	11.9	12.9	13.9	14.9	15.9	16.8	17.8	18.7	19.7	20.7	21.7	22.7	23.7	24.7
17	0.8	1.8	2.8	3.8	4.8	5.8	6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.7	12.7	13.7	14.7	15.6	16.6	17.5	18.4	19.4	20.4	21.4	22.4	23.4	24.4
18	0.7	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7	10.7	11.6	12.5	13.5	14.5	15.4	16.3	17.3	18.2	19.1	20.1	21.1	22.0	23.0	24.0
19	0.6	1.6	2.6	3.6	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.5	11.4	12.4	13.3	14.3	15.2	16.1	17.0	17.9	18.8	19.8	20.8	21.7	22.7	23.6
20	0.5	1.5	2.4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.3	8.3	9.3	10.3	11.2	12.2	13.1	14.0	14.8	15.8	16.7	17.6	18.5	19.5	20.5	21.4	22.4	23.3
21	0.4	1.4	2.3	3.3	4.3	5.2	6.2	7.1	8.1	9.1	10.1	11.0	11.9	12.8	13.7	14.6	15.5	16.4	17.3	18.2	19.1	20.1	21.1	22.1	23.0
22	0.3	1.3	2.2	3.2	4.1	5.1	6.1	7.0	7.9	8.9	9.9	10.8	11.7	12.6	13.5	14.4	15.3	16.2	17.0	17.9	18.8	19.8	20.7	21.7	22.6
23	0.1	1.1	2.1	3.1	4.0	4.9	5.9	6.8	7.8	8.7	9.7	10.6	11.5	12.4	13.3	14.1	15.0	15.9	16.7	17.6	18.5	19.5	20.4	21.4	22.3
24		1.0	1.9	2.9	3.8	4.8	5.8	6.7	7.6	8.5	9.5	10.4	11.3	12.2	13.1	13.9	14.8	15.7	16.5	17.4	18.3	19.2	20.1	21.1	21.9
25		0.8	1.7	2.7	3.6	4.6	5.5	6.5	7.4	8.3	9.3	10.2	11.1	12.0	12.8	13.6	14.5	15.4	16.2	17.1	18.0	18.9	19.8	20.7	21.6

Segue TABELLA XXI. *Correzione del grado alcoolometrico Gay-Lussac per riportarlo a 15° C.*

Temperatura C.	Grado apparente segnato dall'alcoolometro																								
	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
	Grado reale alla temperatura normale																								
10°	27.9	29.0	30.0	31.0	32.0	33.0	34.0	35.0	36.0	37.0	38.0	39.0	40.0	41.0	42.0	43.0	44.0	45.0	46.0	46.9	47.9	48.9	49.9	50.9	51.8
11	27.6	28.6	29.6	30.6	31.6	32.6	33.6	34.6	35.6	36.6	37.6	38.6	39.6	40.6	41.6	42.6	43.6	44.6	45.6	46.6	47.6	48.6	49.5	50.5	51.5
12	27.2	28.2	29.2	30.2	31.2	32.2	33.2	34.2	35.2	36.2	37.2	38.2	39.2	40.2	41.2	42.2	43.2	44.2	45.2	46.2	47.2	48.2	59.2	50.2	51.1
13	26.8	27.8	28.8	29.8	30.8	31.8	32.8	33.8	34.8	35.8	36.8	37.8	38.8	39.8	40.8	41.8	42.8	43.8	44.8	45.8	46.8	47.8	48.8	49.8	50.8
14	26.4	27.4	28.4	29.4	30.4	31.4	32.4	33.4	34.4	35.4	36.4	37.4	38.4	39.4	40.4	41.4	42.4	43.4	44.4	45.4	46.4	47.4	48.4	49.4	50.4
15	26.0	27.0	28.0	29.0	30.0	31.0	32.0	33.0	34.0	35.0	36.0	37.0	38.0	39.0	40.0	41.0	42.0	43.0	44.0	45.0	46.0	47.0	48.0	49.0	50.0
16	25.7	26.6	27.6	28.6	29.6	30.6	31.6	32.5	33.5	34.5	35.5	36.5	37.5	38.5	39.5	40.6	41.6	42.6	43.6	44.6	45.6	46.6	47.6	48.6	49.6
17	25.4	26.3	27.3	28.2	29.2	30.2	31.2	32.1	33.1	34.1	35.1	36.1	37.1	38.1	39.1	40.2	41.2	42.2	43.2	44.2	45.2	46.2	47.2	48.3	49.3
18	25.0	25.9	26.9	27.8	28.8	29.8	30.8	31.7	32.7	33.7	34.7	35.7	36.7	37.7	38.7	39.8	40.8	41.8	42.8	43.8	44.9	45.9	46.9	47.9	48.9
19	24.6	25.6	26.5	27.4	28.4	29.4	30.4	31.3	32.3	33.3	34.3	35.3	36.3	37.3	38.3	39.4	40.4	41.4	42.5	43.5	44.5	45.5	46.5	47.5	48.5
20	24.3	25.2	26.2	27.1	28.0	29.0	30.0	30.9	31.9	32.9	33.9	34.9	35.9	36.9	37.9	39.0	40.0	41.0	42.1	43.1	44.1	45.1	46.1	47.2	48.2
21	23.9	24.8	25.8	26.7	27.6	28.6	29.6	30.5	31.5	32.5	33.5	34.5	35.5	36.5	37.5	38.6	39.6	40.6	41.7	42.7	43.7	44.8	45.8	46.8	47.8
22	23.6	24.4	25.4	26.3	27.2	28.2	29.2	30.1	31.1	32.1	33.1	34.1	35.1	36.1	37.1	38.2	39.2	40.2	41.3	42.3	43.3	44.3	45.3	46.4	47.4
23	23.2	24.1	25.0	25.9	26.8	27.8	28.8	29.7	30.7	31.7	32.7	33.7	34.7	35.7	36.7	37.8	38.8	39.8	40.9	41.9	42.9	43.9	44.9	46.0	47.0
24	22.8	23.7	24.6	25.5	26.4	27.4	28.4	29.3	30.3	31.3	32.3	33.3	34.3	35.3	36.3	37.4	38.4	39.4	40.5	41.5	42.5	43.6	44.6	45.6	46.6
25	22.5	23.3	24.3	25.2	26.1	27.0	28.0	28.9	29.9	30.9	31.9	32.9	33.9	34.9	35.9	37.0	38.0	39.0	40.1	41.1	42.2	43.2	44.2	45.2	46.3

Segue TABELLA XXI. *Correzione del grado alcoolometrico Gay-Lussac per riportarlo a 15° C.*

Temperatura C.	Grado apparente segnato dall'alcoolometro																								
	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
	Grado reale alla temperatura normale																								
10°	52.8	53.8	54.8	55.8	56.8	57.8	58.8	59.7	60.7	61.7	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.6	68.6	69.6	70.6	71.6	72.6	73.5	74.5	75.5	76.5
11	52.5	53.5	54.4	55.4	56.4	57.4	58.4	59.4	60.4	61.4	62.4	63.4	64.4	65.4	66.4	67.3	68.3	69.3	70.3	71.3	72.3	73.2	74.2	75.2	76.2
12	52.1	53.1	54.1	55.0	56.0	57.0	58.0	59.0	60.0	61.0	62.0	63.0	64.0	65.0	66.0	67.0	68.0	69.0	70.0	71.0	72.0	72.9	73.9	74.9	75.9
13	51.8	52.7	53.7	54.7	55.7	56.7	57.7	58.7	59.7	60.7	61.7	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.7	68.7	69.6	70.6	71.6	72.6	73.6	74.6	75.6
14	51.4	52.3	53.3	54.3	55.3	56.3	57.3	58.3	59.3	60.3	61.3	62.3	63.3	64.3	65.3	66.3	67.3	68.3	69.3	70.3	71.3	72.3	73.3	74.3	75.3
15	51.0	52.0	53.0	54.0	55.0	56.0	57.0	58.0	59.0	60.0	61.0	62.0	63.0	64.0	65.0	66.0	67.0	68.0	69.0	70.0	71.0	72.0	73.0	74.0	75.0
16	50.6	51.6	52.6	53.6	54.6	55.6	56.6	57.6	58.6	59.6	60.6	61.7	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.7	68.7	69.7	70.7	71.7	72.7	73.7	74.7
17	50.3	51.3	52.3	53.3	54.3	55.3	56.3	57.3	58.3	59.3	60.3	61.3	62.3	63.3	64.3	65.3	66.3	67.3	68.3	69.3	70.3	71.3	72.3	73.3	74.3
18	49.9	50.9	51.9	52.9	53.9	54.9	55.9	56.9	57.9	58.9	59.9	61.0	62.0	63.0	64.0	65.0	66.0	67.0	68.0	69.0	70.0	71.0	72.0	73.0	74.0
19	49.5	50.6	51.6	52.6	53.6	54.6	55.6	56.6	57.6	58.6	59.6	60.6	61.6	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.7	68.7	69.7	70.7	71.7	72.7	73.7
20	49.2	50.2	51.2	52.2	53.2	54.2	55.2	56.2	57.2	58.2	59.2	60.3	61.3	62.3	63.3	64.3	65.3	66.3	67.3	68.3	69.4	70.4	71.4	72.4	73.4
21	48.8	49.8	50.8	51.8	52.9	53.9	54.9	55.9	56.9	57.9	58.9	59.9	61.0	62.0	63.0	64.0	65.0	66.0	67.0	68.1	69.1	70.1	71.1	72.1	73.1
22	48.4	49.4	50.4	51.4	52.5	53.5	54.5	55.4	56.5	57.5	58.5	59.5	60.6	61.6	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.8	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8
23	48.0	49.1	50.1	51.1	52.1	53.1	54.1	55.1	56.1	57.1	58.1	59.2	60.2	61.3	62.3	63.3	64.3	65.4	66.4	67.4	68.4	69.4	70.5	71.5	72.5
24	47.6	48.7	49.7	50.7	51.8	52.8	53.8	54.8	55.8	56.8	57.8	58.9	59.9	61.0	62.0	63.0	64.0	65.0	66.0	67.1	68.1	69.1	70.1	71.2	72.2
25	47.3	48.3	49.3	50.3	51.4	52.4	53.4	54.4	55.5	56.5	57.5	58.5	59.5	60.6	61.6	62.6	63.7	64.7	65.7	66.7	67.8	68.8	69.8	70.8	71.8

Segue TABELLA XXI. *Correzione del grado alcoolometrico Gay-Lussac per riportarlo a 15° C.*

Temperatura C.	Grado apparente segnato dall'alcoolometro																								
	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
	Grado reale alla temperatura normale																								
10°	77.5	78.5	79.5	80.5	81.5	82.4	83.4	84.4	85.4	86.4	87.4	88.3	89.3	90.2	91.2	92.2	93.2	94.2	95.1	96.0	97.0	98.0	98.9	99.9	
11	77.2	78.2	79.2	80.2	81.2	82.2	83.1	84.1	85.1	86.1	87.1	88.0	89.0	90.0	91.0	92.0	92.9	93.9	94.9	95.8	96.8	97.8	98.7	99.7	
12	76.9	77.9	78.9	79.9	80.9	81.9	82.9	83.9	84.8	85.8	86.8	87.8	88.7	89.7	90.7	91.7	92.7	93.7	94.7	95.6	96.6	97.6	98.5	99.5	
13	76.6	77.6	78.6	79.6	80.6	81.6	82.6	83.6	84.6	85.5	86.5	87.5	88.5	89.5	90.5	91.5	92.5	93.5	94.4	95.4	96.4	97.4	98.4	99.3	
14	76.3	77.3	78.3	79.3	80.3	81.3	82.3	83.3	84.3	85.3	86.3	87.3	88.2	89.2	90.2	91.2	92.2	93.2	94.2	95.2	96.2	97.2	98.2	99.2	
15	76.0	77.0	78.0	79.0	80.0	81.0	82.0	83.0	84.0	85.0	86.0	87.0	88.0	89.0	90.0	91.0	92.0	93.0	94.0	95.0	96.0	97.0	98.0	99.0	100
16	75.7	76.7	77.7	78.7	79.7	80.7	81.7	82.7	83.7	84.7	85.7	86.7	87.7	88.7	89.7	90.8	91.8	92.8	93.8	94.8	95.8	96.8	97.8	98.8	99.8
17	75.4	76.4	77.4	78.4	79.4	80.4	81.4	82.4	83.4	84.4	85.4	86.4	87.4	88.4	89.5	90.5	91.5	92.6	93.6	94.6	95.6	96.6	97.6	98.7	99.7
18	75.1	76.1	77.1	78.1	79.1	80.1	81.1	82.1	83.1	84.1	85.2	86.2	87.2	88.2	89.2	90.2	91.3	92.3	93.3	94.3	95.4	96.4	97.4	98.5	99.5
19	74.7	75.8	76.8	77.8	78.8	79.8	80.8	81.9	82.9	83.9	84.9	85.9	86.9	87.9	88.9	90.0	91.1	92.1	93.1	94.1	95.2	96.2	97.2	98.3	99.3
20	74.4	75.5	76.5	77.5	78.5	79.5	80.5	81.6	82.6	83.6	84.6	85.6	86.6	87.7	88.7	89.7	90.8	91.8	92.9	93.9	95.0	96.0	97.1	98.1	99.1
21	74.1	75.2	76.2	77.2	78.2	79.2	80.2	81.3	82.3	83.3	84.3	85.3	86.4	87.4	88.4	89.5	90.5	91.6	92.6	93.7	94.7	95.8	96.9	97.9	99.0
22	73.8	74.8	75.9	76.9	77.9	78.9	79.9	81.0	82.0	83.0	84.0	85.0	86.1	87.1	88.2	89.2	90.2	91.3	92.4	93.4	94.5	95.6	96.7	97.7	98.8
23	73.5	74.5	75.5	76.6	77.6	78.6	79.6	80.7	81.7	82.7	83.8	84.8	85.8	86.8	87.9	89.0	90.0	91.1	92.1	93.2	94.3	95.4	96.5	97.5	98.6
24	73.2	74.2	75.2	76.3	77.3	78.3	79.3	80.4	81.4	82.4	83.5	84.5	85.5	86.5	87.6	88.7	89.7	90.8	91.9	93.0	94.1	95.2	92.6	97.3	98.4
25	72.8	73.9	74.9	76.0	77.0	78.0	79.0	80,1	81.1	82.1	83.2	84.2	85.2	86.3	87.4	88.4	89.5	90.6	91.6	92.7	93.8	94.9	96.0	97.1	98.2

TABELLA XXII. *Correzione del grado alcoolometrico Tralles per riportarlo a 15°.56 C.*

Temperatura C	Grado apparente segnato dall'alcoolometro																								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	Grado reale alla temperatura normale																								
0°	0.4	1.4	2.5	3.6	4.6	5.6	6.7	7.8	8.9	10.0	11.0	12.3	13.5	14.8	16.1	17.6	19.1	20.5	22.0	23.5	24.8	26.1	27.4	28.8	30.1
1	0.3	1.4	2.5	3.6	4.6	5.6	6.7	7.8	8.9	10.0	11.0	12.3	13.5	14.8	16.0	17.5	18.9	20.3	21.8	23.2	24.5	25.7	27.0	28.4	29.6
2	0.3	1.4	2.5	3.6	4.6	5.6	6.7	7.8	8.9	10.0	11.0	12.2	13.4	14.7	16.0	17.4	18.7	20.1	21.5	22.9	24.1	25.4	26.6	28.0	29.2
3	0.3	1.4	2.5	3.6	4.6	5.6	6.7	7.7	8.8	9.9	10.9	12.2	13.4	14.7	15.9	17.2	18.6	19.9	21.3	22.5	23.8	25.0	26.3	27.5	28.7
4	0.3	1.4	2.5	3.6	4.6	5.6	6.7	7.7	8.8	9.9	10.9	12.1	13.3	14.6	15.9	17.1	18.4	19.7	21.0	22.2	23.4	24.7	25.9	27.1	28.3
5	0.3	1.4	2.5	3.6	4.6	5.6	6.7	7.7	8.8	9.9	10.9	12.1	13.3	14.6	15.8	17.0	18.2	19.5	20.8	21.9	23.1	24.3	25.5	26.7	27.8
6	0.3	1.4	2.5	3.6	4.6	5.6	6.7	7.7	8.8	9.8	10.9	12.0	13.2	14.5	15.6	16.8	18.0	19.3	20.5	21.6	22.8	24.0	25.2	26.4	27.5
7	0.3	1.4	2.5	3.5	4.6	5.6	6.6	7.6	8.7	9.8	10.8	12.0	13.1	14.3	15.5	16.6	17.8	19.1	20.3	21.4	22.5	23.7	24.9	26.0	27.1
8	0.3	1.4	2.4	3.5	4.5	5.5	6.6	7.6	8.7	9.7	10.8	11.9	13.0	14.2	15.3	16.5	17.6	18.9	20.0	21.1	22.3	23.4	24.5	25.7	26.8
9	0.3	1.4	2.4	3.4	4.5	5.5	6.5	7.5	8.6	9.7	10.7	11.9	12.9	14.0	15.2	16.3	17.4	18.6	19.8	20.9	22.0	23.1	24.2	25.3	26.4
10	0.3	1.4	2.4	3.4	4.5	5.5	6.5	7.5	8.6	9.6	10.7	11.8	12.8	13.9	15.0	16.1	17.2	18.4	19.5	20.6	21.7	22.8	23.9	25.0	26.1
11	0.2	1.3	2.3	3.3	4.4	5.4	6.4	7.4	8.5	9.5	10.6	11.7	12.7	13.7	14.8	15.9	17.0	18.2	19.2	20.3	21.4	22.5	23.6	24.6	25.7
12	0.2	1.3	2.3	3.3	4.3	5.3	6.3	7.3	8.4	9.4	10.5	11.5	12.5	13.6	14.6	15.7	16.8	17.9	19.0	20.0	21.1	22.2	23.2	24.3	25.3
13	0.1	1.2	2.2	3.2	4.3	5.3	6.3	7.3	8.3	9.3	10.3	11.4	12.4	13.4	14.5	15.6	16.6	17.7	18.7	19.8	20.8	21.8	22.9	23.9	25.0
14	0.1	1.2	2.2	3.2	4.2	5.2	6.2	7.2	8.2	9.2	10.2	11.2	12.2	13.3	14.3	15.4	16.4	17.4	18.5	19.5	20.5	21.5	22.5	23.6	24.6
15	0.0	1.1	2.1	3.1	4.1	5.1	6.1	7.1	8.1	9.1	10.1	11.1	12.1	13.1	14.1	15.2	16.2	17.2	18.2	19.2	20.2	21.2	22.2	23.2	24.2
16		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	7.9	8.9	9.9	10.9	11.9	12.9	13.9	15.0	15.9	16.9	17.9	18.9	19.9	20.9	21.9	22.9	23.9
17		0.9	1.9	2.8	3.8	4.8	5.8	6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.7	12.7	13.7	14.7	15.7	16.6	17.6	18.6	19.6	20.6	21.6	22.6	23.5
18		0.7	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.6	8.6	9.6	10.6	11.6	12.6	13.5	14.5	15.4	16.4	17.3	18.2	19.2	20.2	21.2	22.2	23.2
19		0.6	1.6	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.5	11.4	12.4	13.3	14.2	15.2	16.1	17.0	17.9	18.9	19.9	20.9	21.9	22.8
20		0.5	1.5	2.4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.3	8.3	9.3	10.3	11.2	12.2	13.1	14.0	14.9	15.8	16.7	17.6	18.6	19.6	20.6	21.6	22.5
21		0.4	1.4	2.3	3.3	4.2	5.2	6.2	7.1	8.1	9.1	10.1	11.0	12.0	12.9	13.8	14.7	15.6	16.4	17.3	18.3	19.3	20.3	21.2	22.1
22		0.3	1.3	2.2	3.1	4.1	5.1	6.0	7.0	7.9	8.9	9.9	10.8	11.7	12.7	13.6	14.4	15.3	16.2	17.1	18.0	19.0	20.0	20.9	21.8
23		0.3	1.2	2.1	3.0	3.9	4.9	5.9	6.8	7.8	8.7	9.6	10.5	11.5	12.4	13.3	14.2	15.1	15.9	16.8	17.8	18.7	19.6	20.5	21.4
24		0.2	1.1	2.0	2.8	3.8	4.8	5.7	6.7	7.6	8.5	9.4	10.3	11.2	12.2	13.1	13.9	14.8	15.7	16.6	17.5	18.4	19.3	20.2	21.1
25		0.1	1.0	1.9	2.7	3.6	4.6	5.5	6.5	7.4	8.3	9.2	10.1	11.0	12.0	12.9	13.7	14.6	15.4	16.3	17.2	18.1	19.0	19.8	20.7
26		0.1	0.9	1.8	2.6	3.4	4.4	5.3	6.3	7.2	8.1	9.0	9.9	10.8	11.7	12.6	13.4	14.3	15.1	16.0	16.9	17.8	18.7	19.5	20.4
27		0.1	0.9	1.7	2.5	3.3	4.2	5.1	6.1	7.0	7.9	8.8	9.6	10.5	11.4	12.3	13.1	14.0	14.8	15.7	16.6	17.5	18.4	19.2	20.1
28			0.8	1.6	2.3	3.1	4.1	5.0	5.9	6.8	7.7	8.5	9.4	10.3	11.2	12.0	12.9	13.7	14.5	15.4	16.3	17.1	18.0	18.8	19.7
29			0.8	1.5	2.2	3.0	3.9	4.8	5.7	6.6	7.5	8.3	9.1	10.0	10.9	11.7	12.6	13.4	14.3	15.1	16.0	16.8	17.7	18.5	19.4
30			0.7	1.4	2.1	2.8	3.7	4.6	5.5	6.4	7.3	8.1	8.9	9.8	10.6	11.4	12.3	13.1	14.0	14.8	15.7	16.5	17.4	18.2	19.1

Temperatura C.	Grado apparente segnato dall'alcoolometro																								
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
	Grado reale alla temperatura normale																								
0°	31.2	32.3	33.4	34.5	35.5	36.5	37.5	38.5	39.5	40.5	41.4	42.3	43.3	44.2	45.1	46.1	47.0	48.0	48.9	49.9	50.8	51.8	52.7	53.7	54.6
1	30.8	31.9	33.0	34.0	35.1	36.1	37.1	38.1	39.1	40.1	41.0	41.9	42.9	43.8	44.7	45.7	46.6	47.6	48.5	49.5	50.4	51.4	52.3	53.3	54.3
2	30.3	31.4	32.5	33.6	34.6	35.6	36.7	37.7	38.7	39.6	40.6	41.5	42.5	43.4	44.3	45.3	46.2	47.2	48.1	49.1	50.1	51.1	52.0	53.0	53.9
3	29.9	31.0	32.1	33.1	34.1	35.2	36.2	37.2	38.2	39.2	40.1	41.1	42.1	43.0	44.0	44.9	45.9	46.9	47.8	48.8	49.7	50.7	51.6	52.6	53.6
4	29.4	30.5	31.6	32.7	33.7	34.7	35.8	36.8	37.8	38.7	39.7	40.7	41.7	42.6	43.6	44.5	45.5	46.5	47.4	48.4	49.4	50.4	51.3	52.3	53.2
5	29.0	30.1	31.2	32.2	33.3	34.3	35.4	36.4	37.4	38.3	39.3	40.3	41.3	42.2	43.2	44.1	45.1	46.1	47.0	48.0	49.0	50.0	50.9	51.9	52.9
6	28.6	29.7	30.8	31.8	32.9	33.9	35.0	36.0	37.0	37.9	38.9	39.9	40.9	41.8	42.8	43.7	44.7	45.7	46.6	47.6	48.6	49.6	50.5	51.5	52.5
7	28.2	29.3	30.4	31.4	32.5	33.5	34.6	35.6	36.6	37.5	38.5	39.5	40.5	41.4	42.4	43.3	44.3	45.3	46.2	47.2	48.2	49.2	50.2	51.2	52.2
8	27.9	29.0	30.1	31.1	32.1	33.1	34.1	35.1	36.1	37.1	38.1	39.0	40.0	41.0	42.0	43.0	43.9	44.9	45.9	46.9	47.9	48.9	49.8	50.8	51.8
9	27.5	28.6	29.7	30.7	31.7	32.7	33.7	34.7	35.7	36.7	37.7	38.6	39.6	40.6	41.6	42.6	43.5	44.5	45.5	46.5	47.5	48.5	49.5	50.5	51.5
10	27.1	28.2	29.3	30.3	31.3	32.3	33.3	34.3	35.3	36.3	37.3	38.2	39.2	40.2	41.2	42.2	43.1	44.1	45.1	46.1	47.1	48.1	49.1	50.1	51.1
11	26.7	27.8	28.9	29.9	30.9	31.9	32.9	33.9	34.9	35.9	36.9	37.8	38.8	39.8	40.8	41.8	42.7	43.7	44.7	45.7	46.7	47.7	48.7	49.7	50.7
12	26.3	27.4	28.5	29.5	30.5	31.5	32.5	33.5	34.5	35.5	36.5	37.4	38.4	39.4	40.4	41.4	42.3	43.3	44.3	45.3	46.3	47.3	48.3	49.3	50.3
13	26.0	27.0	28.0	29.0	30.0	31.0	32.0	33.0	34.0	35.0	36.0	37.0	38.0	39.0	40.0	41.0	42.0	43.0	44.0	45.0	46.0	47.0	48.0	49.0	50.0
14	25.6	26.6	27.6	28.6	29.6	30.6	31.6	32.6	33.6	34.6	35.6	36.6	37.6	38.6	39.6	40.6	41.6	42.6	43.6	44.6	45.6	46.6	47.6	48.6	49.6
15	25.2	26.2	27.2	28.2	29.2	30.2	31.2	32.2	33.2	34.2	35.2	36.2	37.2	38.2	39.2	40.2	41.2	42.2	43.2	44.2	45.2	46.2	47.2	48.2	49.2
16	24.9	25.9	26.8	27.8	28.8	29.8	30.8	31.8	32.8	33.8	34.8	35.8	36.8	37.8	38.8	39.8	40.8	41.8	42.8	43.8	44.8	45.8	46.8	47.8	48.8
17	24.5	25.5	26.5	27.5	28.4	29.4	30.4	31.4	32.4	33.4	34.4	35.4	36.4	37.4	38.4	39.4	40.4	41.4	42.4	43.4	44.4	45.4	46.4	47.4	48.4
18	24.2	25.2	26.1	27.1	28.1	29.1	30.1	31.0	32.0	33.0	34.0	35.0	35.9	37.0	38.0	39.0	40.0	41.0	42.1	43.1	44.1	45.1	46.1	47.1	48.1
19	23.8	24.8	25.8	26.8	27.7	28.7	29.7	30.6	31.6	32.6	33.6	34.6	35.5	36.6	37.6	38.6	39.6	40.6	41.7	42.7	43.7	44.7	45.7	46.7	47.7
20	23.5	24.5	25.4	26.4	27.3	28.3	29.3	30.2	31.2	32.2	33.2	34.2	35.1	36.2	37.2	38.2	39.2	40.2	41.3	42.3	43.3	44.3	45.3	46.3	47.3
21	23.1	24.1	25.0	26.0	26.9	27.9	28.9	29.8	30.8	31.8	32.8	33.8	34.7	35.8	36.8	37.8	38.8	39.8	40.9	41.9	42.9	43.9	44.9	45.9	46.9
22	22.7	23.7	24.6	25.6	26.5	27.5	28.5	29.4	30.4	31.4	32.4	33.4	34.3	35.4	36.4	37.4	38.4	39.4	40.5	41.5	42.5	43.5	44.5	45.5	46.5
23	22.4	23.4	24.3	25.2	26.1	27.1	28.0	29.0	30.0	31.0	32.0	33.0	34.0	35.0	36.0	37.0	38.0	39.1	40.1	41.1	42.1	43.1	44.2	45.2	46.2
24	22.0	23.0	23.9	24.8	25.7	26.7	27.6	28.6	29.6	30.6	31.6	32.6	33.6	34.6	35.6	36.6	37.6	38.7	39.7	40.7	41.7	42.7	43.8	44.8	45.8
25	21.6	22.6	23.5	24.4	25.3	26.3	27.2	28.2	29.2	30.2	31.2	32.2	33.2	34.2	35.2	36.2	37.2	38.3	39.3	40.3	41.3	42.3	43.4	44.4	45.4
26	21.3	22.2	23.1	24.0	24.9	25.9	26.8	27.8	28.8	29.8	30.8	31.8	32.8	33.8	34.8	35.8	36.8	37.9	38.9	39.9	40.9	41.9	43.0	44.0	45.0
27	20.9	21.9	22.8	23.7	24.6	25.5	26.4	27.4	28.4	29.4	30.4	31.4	32.4	33.4	34.4	35.4	36.4	37.5	38.5	39.5	40.5	41.5	42.6	43.6	44.6
28	20.6	21.5	22.4	23.3	24.2	25.2	26.1	27.0	28.0	29.0	29.9	30.9	31.9	32.9	33.9	35.0	36.0	37.0	38.1	39.1	40.1	41.2	42.2	43.2	44.3
29	20.2	21.2	22.1	23.0	23.9	24.8	25.7	26.6	27.6	28.6	29.5	30.5	31.5	32.5	33.5	34.6	35.6	36.6	37.7	38.7	39.7	40.8	41.8	42.8	43.9
30	19.9	20.8	21.7	22.6	23.5	24.4	25.3	26.2	27.2	28.2	29.1	30.1	31.1	32.1	33.1	34.2	35.2	36.2	37.3	38.3	39.3	40.4	41.4	42.4	43.5

Segue TABELLA XXII. *Correzione del grado alcoolometrico Tralles per riportarlo a* 15°.56 *C.*

Temperatura C.	Grado apparente segnato dall'alcoolometro																								
	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74
	Grado reale alla temperatura normale																								
00	55.6	56.5	57.5	58.5	59.4	60.4	61.4	62.3	63.3	64.3	65.2	66.2	67.2	68.1	69.1	70.0	71.0	72.0	72.9	73.9	74.8	75.8	76.8	77.8	78.7
1	55.2	56.2	57.2	58.1	59.1	60.1	61.0	62.0	63.0	64.0	64.9	65.9	66.9	67.8	68.8	69.7	70.7	71.7	72.6	73.6	74.5	75.5	76.5	77.5	78.4
2	54.9	55.8	56.8	57.8	58.7	59.7	60.7	61.6	62.6	63.6	64.6	65.6	66.6	67.5	68.5	69.4	70.4	71.4	72.3	73.3	74.2	75.2	76.2	77.2	78.1
3	54.5	55.5	56.5	57.4	58.4	59.4	60.3	61.3	62.3	63.3	64.2	65.2	66.2	67.1	68.1	69.1	70.0	71.0	72.0	73.0	74.0	74.9	75.9	76.9	77.9
4	54.2	55.1	56.1	57.1	58.0	59.0	60.0	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	65.9	66.8	67.8	68.8	69.7	70.7	71.7	72.7	73.7	74.6	75.6	76.6	77.6
5	53.8	54.8	55.8	56.7	57.7	58.7	59.6	60.6	61.6	62.6	63.6	64.6	65.6	66.5	67.5	68.5	69.4	70.4	71.4	72.4	73.4	74.3	75.3	76.3	77.3
6	53.5	54.4	55.4	56.4	57.4	58.4	59.3	60.3	61.3	62.3	63.3	64.3	65.3	66.2	67.2	68.2	69.1	70.1	71.1	72.1	73.1	74.0	75.0	76.0	77.0
7	53.1	54.1	55.1	56.0	57.0	58.0	58.9	59.9	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	65.9	66.9	67.9	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8	73.7	74.7	75.7	76.7
8	52.8	53.7	54.7	55.7	56.7	57.7	58.6	59.6	60.6	61.6	62.6	63.6	64.6	65.5	66.5	67.5	68.4	69.4	70.4	71.4	72.4	73.3	74.3	75.3	76.3
9	52.4	53.4	54.4	55.3	56.3	57.3	58.2	59.2	60.2	61.2	62.2	63.2	64.2	65.2	66.2	67.2	68.1	69.1	70.1	71.3	72.1	73.0	74.0	75.0	76.0
10	52.1	53.0	54.0	55.0	56.0	57.0	57.9	58.9	59.9	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	65.9	66.9	67.8	68.8	69.8	70.8	71.8	72.7	73.7	74.7	75.7
11	51.7	52.6	53.6	54.6	55.6	56.6	57.6	58.6	59.6	60.6	61.6	62.6	63.6	64.6	65.6	66.6	67.5	68.5	69.5	70.5	71.5	72.4	73.4	74.4	75.4
12	51.3	52.3	53.3	54.3	55.3	56.3	57.2	58.2	59.2	60.2	61.2	62.2	63.2	64.2	65.2	66.2	67.2	68.2	69.2	70.2	71.2	72.1	73.1	74.1	75.1
13	51.0	51.9	52.9	53.9	54.9	55.9	56.9	57.9	58.9	59.9	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	65.9	66.8	67.8	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8	73.8	74.8
14	50.6	51.6	52.6	53.6	54.6	55.6	56.5	57.5	58.5	59.5	60.5	61.5	62.5	63.5	64.5	65.5	66.5	67.5	68.5	69.5	70.5	71.5	72.5	73.5	74.5
15	50.2	51.2	52.2	53.2	54.2	55.2	56.2	57.2	58.2	59.2	60.2	61.2	62.2	63.2	64.2	65.2	66.2	67.2	68.2	69.2	70.2	71.2	72.2	73.2	74.2
16	49.8	50.8	51.8	52.8	53.8	54.9	55.9	56.9	57.9	58.9	59.9	60.9	61.9	62.9	63.9	64.9	65.9	66.9	67.9	68.9	69.9	70.9	71.9	72.9	73.9
17	49.5	50.5	51.5	52.5	53.5	54.5	55.5	56.5	57.5	58.5	59.5	60.5	61.5	62.5	63.5	64.5	65.6	66.6	67.6	68.6	69.6	70.6	71.6	72.6	73.6
18	49.1	50.1	51.1	52.1	53.1	54.2	55.2	56.2	57.2	58.2	59.2	60.2	61.2	62.2	63.2	64.2	65.2	66.2	67.2	68.2	69.2	70.3	71.3	72.3	73.3
19	48.8	49.8	50.7	51.7	52.7	53.8	54.8	55.8	56.8	57.8	58.8	59.8	60.8	61.8	62.8	63.8	64.9	65.9	66.9	67.9	68.9	70.0	71.0	72.0	73.0
20	48.1	49.4	50.4	51.4	52.4	53.5	54.5	55.5	56.5	57.5	58.5	59.5	60.5	61.5	62.5	63.5	64.6	65.6	66.6	67.6	68.6	69.7	70.7	71.7	72.7
21	48.0	49.0	50.0	51.0	52.0	53.1	54.1	55.1	56.1	57.1	58.1	59.1	60.1	61.1	62.2	63.2	64.3	65.3	66.3	67.3	68.3	69.4	70.4	71.4	72.4
22	47.6	48.6	49.6	50.7	51.7	52.7	53.8	54.8	55.8	56.8	57.8	58.8	59.8	60.8	61.8	62.8	63.9	64.9	65.9	66.9	68.0	69.0	70.0	71.0	72.0
23	47.3	48.3	49.3	50.3	51.3	52.4	53.4	54.4	55.4	56.4	57.4	58.4	59.4	60.4	61.5	62.5	63.6	64.6	65.6	66.6	67.6	68.7	69.7	70.7	71.7
24	46.9	47.9	48.9	50.0	51.0	52.0	53.1	54.1	55.1	56.1	57.1	58.1	59.1	60.1	61.1	62.1	63.2	64.2	65.2	66.2	67.3	68.3	69.3	70.3	71.3
25	46.5	47.5	48.5	49.6	50.6	51.6	52.7	53.7	54.7	55.7	56.7	57.7	58.7	59.7	60.8	61.8	62.9	63.9	64.9	66.0	67.0	68.0	69.0	70.0	71.0
26	46.1	47.1	48.1	49.2	50.2	51.2	52.3	53.3	54.3	55.3	56.3	57.3	58.3	59.3	60.4	61.4	62.5	63.5	64.5	65.6	66.6	67.6	68.6	69.7	70.7
27	45.7	46.7	47.7	48.8	49.8	50.8	51.9	52.9	53.9	54.9	56.0	57.0	58.0	59.0	60.0	61.0	62.1	63.1	64.2	65.2	66.3	67.3	68.3	69.3	70.3
28	45.3	46.3	47.4	48.4	49.4	50.5	51.5	52.6	53.6	54.6	55.6	56.6	57.6	58.6	59.7	60.7	61.8	62.8	63.8	64.9	65.9	66.9	67.9	69.0	70.0
29	44.9	45.9	47.0	48.0	49.0	50.1	51.1	52.2	53.2	54.2	55.3	56.3	57.3	58.3	59.3	60.3	61.4	62.4	63.5	64.5	65.6	66.6	67.6	68.6	69.6
30	44.5	45.5	46.6	47.6	48.6	49.7	50.7	51.8	52.8	53.8	54.9	55.9	56.9	57.9	58.9	59.9	61.0	62.0	63.1	64.1	65.2	66.2	67.2	68.2	69.3

Segue TABELLA XXII. *Correzione del grado alcoolometrico Tralles per riportarlo a* 15°.56 *C.*

Temperatura C.	Grado apparente segnato dall'alcoolometro																							
	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99
	Grado reale alla temperatura normale																								
0°	79.7	80.6	81.6	82.5	83.5	84.4	85.3	86.3	87.2	88.2	89.1	90.1	91.0	91.9	92.8	93.7	94.6	95.5	96.4	97.2	98.1	99.0	99.8		
1	79.4	80.3	81.3	82.2	83.2	84.1	85.1	86.0	87.0	87.9	88.9	89.8	90.8	91.7	92.6	93.5	94.4	95.3	96.2	97.0	97.9	98.8	99.6		
2	79.1	80.0	81.0	82.0	82.9	83.9	84.9	85.8	86.7	87.7	88.6	89.6	90.5	91.4	92.3	93.3	94.2	95.1	96.0	96.8	97.7	98.6	99.5		
3	78.9	79.8	80.8	81.7	82.7	83.6	84.6	85.5	86.5	87.4	88.4	89.3	90.3	91.2	92.1	93.0	93.9	94.8	95.8	96.7	97.6	98.5	99.3		
4	78.6	79.5	80.5	81.5	82.4	83.4	84.4	85.3	86.2	87.2	88.1	89.1	90.0	90.9	91.8	92.8	93.7	94.6	95.6	96.5	97.4	98.3	99.2		
5	78.3	79.2	80.2	81.2	82.1	83.1	84.1	85.0	86.0	86.9	87.9	88.8	89.8	90.7	91.6	92.6	93.5	94.4	95.4	96.3	97.2	98.1	99.0	99.9	
6	78.0	78.9	79.9	80.9	81.8	82.3	83.8	84.7	85.7	86.6	87.6	88.5	89.5	90.4	91.4	92.4	93.3	94.2	95.2	96.1	97.0	97.9	98.8	99.7	
7	77.7	78.6	79.6	80.6	81.5	82.5	83.5	84.4	85.4	86.3	87.3	88.3	89.2	90.2	91.1	92.1	93.0	94.0	95.0	95.9	96.8	97.7	98.6	99.5	
8	77.3	78.2	79.2	80.2	81.2	82.2	83.1	84.1	85.1	86.1	87.1	88.0	89.0	89.9	90.9	91.9	92.8	93.7	94.7	95.7	96.6	97.5	98.5	99.4	
9	77.0	77.9	78.9	79.9	80.9	81.9	82.8	83.8	84.8	85.8	86.8	87.8	88.7	89.7	90.6	91.6	92.5	93.5	94.5	95.5	96.4	97.3	98.3	99.2	
10	76.7	77.6	78.6	79.6	80.6	81.6	82.5	83.5	84.5	85.5	86.5	87.5	88.4	89.4	90.4	91.4	92.3	93.3	94.3	95.3	96.2	97.1	98.1	99.0	99.9
11	76.4	77.3	78.3	79.3	80.3	81.3	82.2	83.2	84.2	85.2	86.2	87.2	88.1	89.1	90.1	91.1	92.1	93.1	94.1	95.1	96.0	96.9	97.9	98.8	99.7
12	76.1	77.0	78.0	79.0	80.0	81.0	82.0	83.0	83.9	84.9	85.9	86.9	87.9	88.9	89.9	90.0	91.8	92.8	93.8	94.8	95.8	96.7	97.7	98.6	99.6
13	75.8	76.8	77.8	78.8	79.8	80.8	81.7	82.7	83.7	84.7	85.7	86.7	87.6	88.6	89.6	90.6	91.6	92.6	93.6	94.6	95.5	96.5	97.5	98.5	99.4
14	75.5	76.5	77.5	78.5	79.5	80.5	81.5	82.5	83.4	84.4	85.4	86.4	87.4	88.4	89.4	90.4	91.3	92.3	93.3	94.3	95.3	96.3	97.3	98.3	99.3
15	75.2	76.2	77.2	78.2	79.2	80.2	81.2	82.2	83.1	84.1	85.1	86.1	87.1	88.1	89.1	90.1	91.1	92.1	93.1	94.1	95.1	96.1	97.1	98.1	99.1
16	74.9	75.9	76.9	77.9	78.9	79.9	80.9	81.9	82.8	83.8	84.8	85.8	86.8	87.8	88.8	89.9	90.9	91.9	92.9	93.9	94.9	95.9	96.9	97.9	98.9
17	74.6	75.6	76.6	77.6	78.6	79.6	80.6	81.6	82.5	83.5	84.6	85.6	86.6	87.6	88.6	89.6	90.6	91.6	92.6	93.6	94.6	95.6	96.7	97.7	98.7
18	74.3	75.3	76.3	77.3	78.3	79.3	80.3	81.3	82.3	83.3	84.3	85.3	86.3	87.3	88.3	89.4	90.4	91.4	92.4	93.4	94.4	95.4	96.4	97.5	98.6
19	74.0	75.0	76.0	77.0	78.0	79.0	80.0	81.0	82.0	83.0	84.1	85.1	86.1	87.1	88.1	89.1	90.1	91.1	92.1	93.1	94.1	95.1	96.2	97.3	98.4
20	73.7	74.7	75.7	76.7	77.7	78.7	79.7	80.7	81.7	82.7	83.8	84.8	85.8	86.8	87.9	88.9	89.9	90.9	91.9	92.9	93.9	94.9	96.0	97.1	98.2
21	73.4	74.4	75.4	76.4	77.4	78.4	79.4	80.4	81.4	82.4	83.5	84.5	85.5	86.5	87.6	88.6	89.6	90.7	91.7	92.7	93.7	94.7	95.8	96.9	98.0
22	73.1	74.1	75.1	76.1	77.1	78.1	79.1	80.1	81.1	82.1	83.2	84.2	85.2	86.2	87.3	88.4	89.4	90.4	91.4	92.5	93.5	94.5	95.6	96.7	97.8
23	72.7	73.7	74.7	75.7	76.7	77.8	78.8	79.8	80.9	81.9	82.9	84.0	85.0	86.0	87.1	88.1	89.1	90.2	91.2	92.2	93.2	94.3	95.3	96.4	97.6
24	72.4	73.4	74.4	75.4	76.4	77.5	78.5	79.5	80.6	81.6	82.6	83.7	84.7	85.7	86.8	87.9	88.9	89.9	90.9	92.0	93.0	94.1	95.1	96.2	97.4
25	72.1	73.1	74.1	75.1	76.1	77.2	78.2	79.2	80.3	81.3	82.3	83.4	84.4	85.4	86.5	87.6	88.6	89.7	90.7	91.8	92.8	93.9	94.9	96.0	97.2
26	71.7	72.8	73.8	74.8	75.8	76.9	77.9	78.9	80.0	81.0	82.0	83.1	84.1	85.1	86.2	87.3	88.3	89.4	90.4	91.5	92.5	93.7	94.7	95.8	97.0
27	71.4	72.4	73.4	74.4	75.5	76.5	77.6	78.6	79.7	80.7	81.7	82.8	83.8	84.8	85.9	87.0	88.0	89.1	90.1	91.2	92.3	93.4	94.5	95.6	96.8
28	71.0	72.1	73.1	74.1	75.1	76.2	77.2	78.2	79.3	80.3	81.4	82.4	83.5	84.5	85.6	86.7	87.8	88.9	89.9	90.9	92.0	93.2	94.2	95.3	96.5
29	70.7	71.7	72.7	73.7	74.8	75.8	87.9	77.9	79.0	80.0	81.1	82.1	83.2	84.2	85.3	86.4	87.5	88.6	89.6	90.6	91.8	92.9	94.0	95.1	96.3
30	70.3	71.4	72.4	73.4	74.5	75.5	76.6	77.6	78.7	79.7	80.8	81.8	82.9	83.9	85.0	86.1	87.2	88.3	89.3	90.4	91.5	92.7	93.8	94.9	96.1

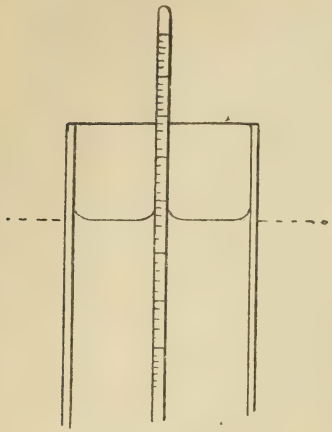

Fig. 51.

strumento. Si lascia poi a sè stesso, e quando si è fermato nella posizione d'equilibrio si osserva il punto d'affioramento, il quale deve esser preso osservando tangenzialmente al livello del liquido, e trascurando il menisco concavo che il liquido stesso forma in contatto collo strumento (V. nella fig. 51 la linea punteggiata).

Qualora la determinazione alcoolometrica non si sia potuta effettuare alla temperatura normale, a cui l'alcoolometro è graduato, essa non dà direttamente che il *Grado apparente* dell'alcool in esame alla temperatura dell'osservazione. Per dedurre da esso il *Grado reale*, cioè per riportare i risultati alla temperatura a cui si riferisce la graduazione dello strumento, si fa uso di apposite tabelle di correzione, come quelle riportate; delle quali la Tab. XXI serve per l'alcoolometro di GayLussac, e la Tab. XXII per quello di Tralles.

3. Determinazione dell'estratto e delle ceneri.

Ordinariamente gli spiriti non contengono una quantità sensibile di materie fisse, onde le determinazioni dell'estratto e delle ceneri in essi non sono quasi mai necessarie; al contrario esse devono farsi abitualmente per i liquori. In ogni caso queste determinazioni si eseguiscono con i metodi indicati per l'analisi del vino (V. questo).

4. Ricerca e determinazione delle impurezze.

Le principali impurezze che possono trovarsi naturalmente in un alcool sono gli acidi, gli eteri, le aldeidi, il furfurolo e gli alcooli superiori. La loro ricerca si fa, coi metodi indicati qui appresso, nel liquido distillato e preparato come è indicato qui di seguito al n. 1.

Nel caso di liquori inoltre è necessario, prima di procedere alla ricerca delle impurezze volatili dell'alcool, di eliminare gli olii essenziali eventualmente contenuti, ma devesi avvertire che, in tal caso, questa ricerca non conduce a risultati del tutto sicuri.

Le impurezze si esprimono in milligrammi per 100 cm.^{3} di alcool anidro contenuto nello spirito stesso. La somma delle varie impurezze, calcolata relativamente a 100 cm.^{3} dello spirito considerato anidro, rappresenta il cosidetto *Coefficiente d'impurità*.

1. Preparazione dei liquidi da esaminare. – I metodi che si usano e che vengono esposti qui appresso, per la ricerca e determinazione delle impurezze, richiedono per alcune di esse, come le aldeidi, furfurolo ed alcoli superiori, che l'alcool da saggiare sia portato ad un grado determinato e precisamente alla gradazione di 50°. Nel compiere questa operazione si possono distinguere due casi:

A) *Lo spirito da esaminare ha una gradazione inferiore a* 50°:

In tal caso è necessario addizionarlo di una opportuna quantità di alcool di gradazione maggiore. A questo scopo si adopera dell'alcool alla gradazione di 90°, il quale a sua volta si ottiene da un alcool di gradazione maggiore mediante aggiunta di acqua valendosi della tabella XXIII:

TABELLA XXIII.

Tabella per la diluizione di 100 *cm.*³ *di un alcool da* 100° *a* 90°.1 *per portarlo alla gradazione di* 90°

Gradazione I	cm.³ di acqua II	Gradazione I	cm.³ di acqua II	Gradazione I	cm.³ di acqua II	Gradazione I	cm.³ di acqua II
100	13.2	97.5	9.7	95	6.4	92.5	3.1
99.9	13.1	97.4	9.5	94.9	6.3	92.4	3
99.8	12.9	97.3	9.4	94.8	6.1	92.3	2.9
99.7	12.8	97.2	9.2	94.7	6	92.2	2.7
99.6	12.6	97.1	9.1	94.6	5.9	92.1	2.6
99.5	12.5	97	9	94.5	5.7	92	2.5
99.4	12.3	96.9	8.9	94.4	5.6	91.9	2.4
99.3	12.2	96.8	8.7	94.3	5.5	91.8	2.2
99.2	12	96.7	8.6	94.2	5.3	91.7	2.1
99.1	11.9	96.6	8.5	94.1	5.2	91.6	2
99	11.8	96.5	8.3	94	5.1	91.5	1.8
98.9	11.7	96.4	8.2	93.9	5	91.4	1.7
98.8	11.5	96.3	8.1	93.8	4.8	91.3	1.6
98.7	11.4	96.2	7.9	93.7	4.7	91.2	1.4
98.6	11.3	96.1	7.8	93.6	4.6	91.1	1.3
98.5	11.1	96	7.7	93.5	4.4	91	1.2
98.4	10.9	95.9	7.6	93.4	4.3	90.9	1.1
98.3	10.8	95.8	7.4	93.3	4.2	90.8	0.9
98.2	10.6	95.7	7.3	93.2	4	90.7	0.8
98.1	10.5	95.6	7.2	93.1	3.9	90.6	0.7
98	10.4	95.5	7	93	3.8	90.5	0.5
97.9	10.3	95.4	6.9	92.9	3.7	90.4	0.4
97.8	10.1	95.3	6.8	92.8	3.5	90.3	0.3
97.7	10	95.2	6.6	92.7	3.4	90.2	0.2
97.6	9.8	95.1	6.5	92.6	3.3	90.1	0.1

ESEMPIO: Abbiasi un alcool alla gradazione di 96°.3; si cerca questo numero nella colonna I e trovatolo si legge nella stessa linea orizzontale della colonna a destra (II) il numero 8.1 che indica i cm.³ di acqua che bisogna aggiungere a 100 cm.³ dell'alcool per abbassarne la gradazione a 90°.

Ottenuto questo alcool a 90° per conoscere la proporzione che bisogna aggiungerne allo spirito in esame onde innalzarne la gradazione a 50°, serve la tabella XXIV, riportata più avanti, nella quale sono indicati nella colonna II i cm.³ di alcool di 90° che si debbono aggiungere a 100 cm.³ di uno spirito avente una gradazione da 30 a 49.9 (colonna I) per portarlo alla gradazione di 50°.

Nella stessa tabella sono poi indicati nella colonna III i volumi che si ottengono in seguito alla contrazione dei due liquidi addizionati (1).

ESEMPIO: Uno spirito distillato ha una gradazione di 47.2; si cerca questo numero mero nella colonna I della Tab. XXIV, e trovatolo si legge nella stessa linea orizzontale della colonna II il numero 6.8 che indica i cm.³ di alcool a 90° che si debbono aggiungere a 100 cm.³ dello spirito per portarlo alla gradazione di 50°; il volume del liquido totale ottenuto sarà di 106.6 come è indicato nella colonna III (2).

B) *Lo spirito da esaminare ha una gradazione superiore a* 50°. – In questo caso è necessario per portarlo a 50°, aggiungervi una determinata quantità di acqua; per conoscere questa quantità, serve la tabella XXV riportata più avanti, nella quale sono indicati nella colonna II i cm.³ di acqua distillata che si devono aggiungere a 100 cm.³ di uno spirito (colonna I) la cui gradazione alcoolica è compresa fra 50.1 e 100 (3). Nella stessa tabella sono anche indicati nella colonna III i volumi che si ottengono in seguito alla contrazione dei due liquidi che si addizionano. (4).

---

(1) Queste quantità sono dedotte dalla risoluzione della formula generale:

$$x = 100 \frac{a\,P - A\,p}{A\,p' - a'\,P}$$

che serve a calcolare quale quantità x di un alcool puro di grado a' e di peso specifico p' (a 15°) si deve aggiungere a 100 cm.³ di un alcool di gradazione a e di peso specifico p, per portarlo ad una gradazione A corrispondente al peso specifico P.

(2) Questo volume è calcolato risolvendo la formula generale $V = \frac{100\,a + x\,a'}{A}$ dove a, a' e A hanno lo stesso significato che nella formula data nella nota (1) precedente.

(3) Queste quantità sono ottenute dalla risoluzione della formula generale:

$$x = 100 \frac{a\,P - A\,p}{A}$$

che serve a calcolare la quantità di acqua x che devesi aggiungere a 100 cm.³ di un alcool di gradazione a e di peso specifico p per portarlo alla gradazione inferiore A corrispondente al peso specifico P.

(4) Questo volume è calcolato risolvendo la formula generale: $V = \frac{100\,a}{A}$, dove a e A hanno lo stesso significato che nella formula data nella nota (3) precedente.

Cm.³ di alcool a 90° da aggiungere a 100 cm.³ di un alcool da 30 a 49°.9 per portarlo alla gradazione di 50°

Gradazione dell'alcool	cm.³ di alcool a 90°	Volume del miscuglio cm.³	Gradazione dell'alcool	cm.³ di alcool a 90°	Volume del miscuglio cm.³	Gradazione dell'alcool	cm.³ di alcool a 90°	Volume del miscuglio cm.³	Gradazione dell'alcool	cm.³ di alcool a 90°	Volume del miscuglio cm.³	Gradazione dell'alcool	cm.³ di alcool a 90°	Volume del miscuglio cm.³	Gradazione dell'alcool	cm.³ di alcool a 90°	Volume del miscuglio cm.³	Gradazione dell'alcool	cm.³ di alcool a 90°	Volume del miscuglio cm.³
I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
30	47.7	145.9	33	40.7	139.3	36	33.6	132.5	39	26.5	125.6	42	19.3	118.7	45	12.1	111.8	48	4.9	104.7
1	47.5	145.7	1	40.5	139.1	1	33.4	132.3	1	26.3	125.4	1	19	118.4	1	11.9	111.6	1	4.6	104.4
2	47.3	145.5	2	40.2	138.8	2	33.1	132	2	26.1	125.2	2	18.7	118.2	2	11.7	111.4	2	4.4	104.2
3	47.1	145.3	3	40	138.6	3	32.9	131.8	3	25.8	124.9	3	18.5	118	3	11.4	111.1	3	4.1	103.9
4	46.8	145	4	39.8	138.4	4	32.7	131.6	4	25.6	124.7	4	18.3	117.8	4	11.1	110.8	4	3.9	103.7
5	46.6	144.8	5	39.6	138.1	5	32.4	131.4	5	25.3	124.5	5	18.1	117.6	5	10.9	110.6	5	3.6	103.5
6	46.4	144.6	6	39.3	137.9	6	32.2	131.2	6	25.1	124.3	6	17.9	117.4	6	10.7	110.4	6	3.3	103.2
7	46.2	144.4	7	39.1	137.7	7	32	131	7	24.8	124	7	17.7	117.2	7	10.4	110.1	7	3.1	103
8	45.9	144.2	8	38.9	137.5	8	31.7	130.7	8	24.6	123.8	8	17.4	116.9	8	10.1	109.8	8	2.8	102.7
9	45.6	143.9	9	38.7	137.3	9	31.5	130.5	9	24.3	123.5	9	17.2	116.7	9	9.9	109.6	9	2.6	102.5
31	45.4	143.7	34	38.4	137	37	31.3	130.3	40	24.1	123.3	43	16.9	116.4	46	9.7	109.4	49	2.4	102.3
1	45.2	143.5	1	38.1	136.8	1	31	130	1	23.9	123.1	1	16.7	116.2	1	9.4	109.1	1	2.1	102
2	45	143.3	2	37.9	136.6	2	30.7	129.8	2	23.7	122.9	2	16.5	116	2	9.1	108.8	2	1.9	101.8
3	44.7	143	3	37.7	136.4	3	30.5	129.6	3	23.5	122.7	3	16.2	115.7	3	8.9	108.6	3	1.7	101.6
4	44.5	142.8	4	37.5	136.2	4	30.3	129.4	4	23.3	122.5	4	15.9	115.5	4	8.7	108.4	4	1.5	101.4
5	44.3	142.6	5	37.2	135.9	5	30	129.1	5	23	122.3	5	15.7	115.2	5	8.5	108.2	5	1.2	101.2
6	44	142.3	6	37	135.7	6	29.8	128.9	6	22.8	122.1	6	15.5	115	6	8.2	107.9	6	0.9	100.9
7	43.8	142.1	7	36.7	135.5	7	29.5	128.6	7	22.5	121.8	7	15.2	114.7	7	7.9	107.7	7	0.7	100.7
8	43.6	141.9	8	36.5	135.3	8	29.3	128.4	8	22.2	121.5	8	14.9	114.5	8	7.7	107.5	8	0.4	100.4
9	43.4	141.7	9	36.3	135.1	9	29.1	128.2	9	22	121.3	9	14.7	114.3	9	7.5	107.3	9	0.2	100.2
32	43.1	141.5	35	36	134.8	38	28.9	128	41	21.8	121.1	44	14.5	114.1	47	7.3	107.1			
1	42.9	141.2	1	35.7	134.5	1	28.7	127.8	[illegible]	21.5	120.8	1	14.2	113.8	1	7.1	106.9			
2	42.7	141	2	35.5	134.3	2	28.5	127.6	2	21.3	120.6	2	13.9	113.5	2	6.8	106.6			
3	42.5	140.8	3	35.3	134.1	3	28.3	127.4	3	21	120.3	3	13.7	113.3	3	6.6	106.4			
4	42.2	140.6	4	35	133.8	4	28	127.1	4	20.7	120.1	4	13.5	113.1	4	6.4	106.2			
5	42	140.4	5	34.8	133.6	5	27.8	126.9	5	20.5	119.9	5	13.3	112.9	5	6.1	105.9			
6	41.7	140.2	6	34.6	133.4	6	27.5	126.6	6	20.3	119.7	6	13.1	112.7	6	5.9	105.7			
7	41.5	140	7	34.3	133.2	7	27.2	126.3	7	20	119.4	7	12.8	112.4	7	5.7	105.5			
8	41.2	139.8	8	34	132.9	8	27	126.1	8	19.8	119.2	8	12.6	112.2	8	5.4	105.2			
9	40.9	139.5	9	33.8	132.7	9	26.8	125.9	9	19.5	118.9	9	12.4	112	9	5.1	104.9			

TABELLA XXV.

Cm.³ di acqua da aggiungere a 100 cm.³ di un alcool della gradazione da 50°.1 a 100° per portarli alla gradazione di 50°

Gradazione dell'alcool	Cm.³ di acqua	Volume della mescolanza	Gradazione dell'alcool	Cm.³ di acqua	Volume della mescolanza	Gradazione dell'alcool	Cm.³ di acqua	Volume della mescolanza	Gradazione dell'alcool	Cm.³ di acqua	Volume della mescolanza	Gradazione dell'alcool	Cm.³ di acqua	Volume della mescolanza
I	II	III	I	III	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
50.1	0.21	100.19	55.1	10.57	110.1	60.1	20.97	120.1	65.1	31.44	130.1	70.1	41.99	140.1
50.2	0.41	100.38	55.2	10.78	110.3	60.2	21.18	120.3	65.2	31.63	130.3	70.2	42.20	140.3
50.3	0.62	100.57	55.3	10.98	110.5	60.3	21.39	120.5	65.3	31.86	130.5	70.3	42.41	140.5
50.4	0.82	100.76	55.4	11.19	110.7	60.4	21.60	120.7	65.4	32.07	130.7	70.4	42.62	140.7
50.5	1.03	100.95	55.5	11.40	110.9	60.5	21.80	120.9	65.5	32.28	130.9	70.5	42.83	140.9
50.6	1.24	101.14	55.6	11.61	111.1	60.6	22.01	121.1	65.6	32.49	131.1	70.6	43.05	141.1
50.7	1.44	101.33	55.7	11.81	111.3	60.7	22.22	121.3	65.7	32.70	131.3	70.7	43.26	141.3
50.8	1.65	101.52	55.8	12.02	111.5	60.8	22.43	121.5	65.8	32.91	131.5	70.8	43.47	141.5
50.9	1.85	101.71	55.9	12.23	111.7	60.9	22.64	121.7	65.9	33.12	131.7	70.9	43.68	141.7
51	2.06	101.9	56	12.44	111.9	61	22.85	121.9	66	33.33	131.9	71	43.89	141.9
51.1	2.27	102.1	56.1	12.65	112.1	61.1	23.06	122.1	66.1	33.54	132.1	71.1	44.10	142.1
51.2	2.47	102.3	56.2	12.85	112.3	61.2	23.27	122.3	66.2	33.75	132.3	71.2	44.31	142.3
51.3	2.68	102.5	56.3	13.06	112.5	61.3	23.48	122.5	66.3	33.96	132.5	71.3	44.52	142.5
51.4	2.89	102.7	56.4	13.27	112.7	61.4	23.69	122.7	66.4	34.17	132.7	71.4	44.73	142.7
51.5	3.09	102.9	56.5	13.48	112.9	61.5	23.90	122.9	66.5	34.38	132.9	71.5	44.94	142.9
51.6	3.30	103.1	56.6	13.69	113.1	61.6	24.11	123.1	66.6	34.60	133.1	71.6	45.16	143.1
51.7	3.51	103.3	56.7	13.90	113.3	61.7	24.32	123.3	66.7	34.81	133.3	71.7	45.37	143.3
51.8	3.72	103.5	56.8	14.10	113.5	61.8	24.53	123.5	66.8	35.02	133.5	71.8	45.58	143.5
51.9	3.92	103.7	56.9	14.31	113.7	61.9	24.74	123.7	66.9	35.23	133.7	71.9	45.79	143.7
52	4.13	103.9	57	14.52	113.9	62	24.95	123.9	67	35.44	133.9	72	46	143.9
52.1	4.34	104.1	57.1	14.73	114.1	62.1	25.16	124.1	67.1	35.65	134.1	72.1	46.21	144.1
52.2	4.54	104.3	57.2	14.94	114.3	62.2	25.37	124.3	67.2	35.86	134.3	72.2	46.43	144.3
52.3	4.75	104.5	57.3	15.14	114.5	62.3	25.58	124.5	67.3	36.07	134.5	72.3	46.64	144.5
52.4	4.96	104.7	57.4	15.35	114.7	62.4	25.79	124.7	67.4	36.28	134.7	72.4	46.85	144.7
52.5	5.16	104.9	57.5	15.56	114.9	62.5	25.99	124.9	67.5	36.49	134.9	72.5	47.06	144.9
52.6	5.37	105.1	57.6	15.77	115.1	62.6	26.20	125.1	67.6	36.71	135.1	72.6	47.28	145.1
52.7	5.58	105.3	57.7	15.98	115.3	62.7	26.41	125.3	67.7	36.92	135.3	72.7	47.49	145.3
52.8	5.79	105.5	57.8	16.18	115.5	62.8	26.62	125.5	67.8	37.13	135.5	72.8	47.70	145.5
52.9	5.99	105.7	57.9	16.39	115.7	62.9	26.83	125.7	67.9	37.34	135.7	72.9	47.92	145.7
53	6.20	105.9	58	16.60	115.9	63	27.04	125.9	68	37.55	135.9	73	48.13	145.9
53.1	6.41	106.1	58.1	16.81	116.1	63.1	27.25	126.1	68.1	37.76	136.1	73.1	48.34	146.1
53.2	6.62	106.3	58.2	17.02	116.3	63.2	27.46	126.3	68.2	37.97	136.3	73.2	48.55	146.3
53.3	6.82	106.5	58.3	17.22	116.5	63.3	27.67	126.5	68.3	38.18	136.5	73.3	48.77	146.5
53.4	7'03	106.7	58.4	17.43	116.7	63.4	27.88	126.7	68.4	38.39	136.7	73.4	48.98	146.7
53.5	7.24	106.9	58.5	17.64	116.9	63.5	28.09	126.9	68.5	38.60	136.9	73.5	49.19	146.9
53.6	7.45	107.1	58.6	17.85	117.1	63.6	28.30	127.1	68.6	38.82	137.1	73.6	49.40	147.1
53.7	7.66	107.3	58.7	18.06	117.3	63.7	28.51	127.3	68.7	39.03	137.3	73.7	49.61	147.3
53.8	7.86	107.5	58.8	18.26	117.5	63.8	28.72	127.5	68.8	39.24	137.5	73.8	49.83	147.5
53.9	8.07	107.7	58.9	18.47	117.7	63.9	28.93	127.7	68.9	39.45	137.7	73.9	50.04	147.7
54	8.28	107.9	59	18.68	117.9	64	29.14	127.9	69	39.66	137.9	74	50.25	147.9
54.1	8.49	108.1	59.1	18.89	118.1	64.1	29.35	128.1	69.1	39.87	138.1	74.1	50.46	148.1
54.2	8.70	108.3	59.2	19.10	118.3	64.2	29.56	128.3	69.2	40.08	138.3	74.2	50.68	148.3
54.3	8.90	108.5	59.3	19.30	118.5	64.3	29.77	128.5	69.3	40.30	138.5	74.3	50.89	148.5
54.4	9.11	108.7	59.4	19.51	118.7	64.4	29.98	128.7	69.4	40.51	138.7	74.4	51.10	148.7
54.5	9.32	108.9	59.5	19.72	118.9	64.5	30.18	128.9	69.5	40.72	138.9	74.5	51.31	148.9
54.6	9.53	109.1	59.6	19.93	119.1	64.6	30.39	129.1	69.6	40.93	139.1	74.6	51.53	149.1
54.7	9.74	109.3	59.7	20.14	119.3	64.7	30.60	129.3	69.7	41.14	139.3	74.7	51.74	149.3
54.8	9.94	109.5	59.8	20.34	119.5	64.8	30.81	129.5	69.8	41.36	139.5	74.8	51.95	149.5
54.9	10.13	109.7	59.9	20.55	119.7	64.9	31.02	129.7	69.9	41.57	139.7	74.9	52.17	149.7
55	10.37	109.9	60	20.76	119.9	65	31.23	129.9	70	41.78	139.9	75	52.38	149.9

Segue TABELLA XXV.

Cm.³ di acqua da aggiungere a 100 *cm.³ di un alcool della gradazione da* 50°.1 *a* 100° *per portarli alla gradazione di* 50°

Gradazione dell'alcool	Cm.³ di acqua	Volume della mescolanza	Gradazione dell'alcool	Cm.³ di acqua	Volume della mescolanza	Gradazione dell'alcool	Cm.³ di acqua	Volume della mescolanza	Gradazione dell'alcool	Cm.³ di acqua	Volume della mescolanza	Gradazione dell'alcool	Cm.³ di acqua	Volume della mescolanza
I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
75.1	52.59	150.1	80.1	63.28	160.1	85.1	74.07	170.1	90.1	84.98	180.1	95.1	96.10	190.1
75.2	52.81	150.3	80.2	63.50	160.3	85.2	74.28	170.3	90.2	85.20	180.3	95.2	96.32	190.3
75.3	53.02	150.5	80.3	63.71	160.5	85.3	74.50	170.5	90.3	85.42	180.5	95.3	96.55	190.5
75.4	53.23	150.7	80.4	63.93	160.7	85.4	74.72	170.7	90.4	85.64	180.7	95.4	96.78	190.7
75.5	53.44	150.9	80.5	64.14	160.9	85.5	74.93	170.9	90.5	85.86	180.9	95.5	97	190.9
75.6	53.66	151.1	80.6	64.36	161.1	85.6	75.15	171.1	90.6	86.08	181.1	95.6	97.23	191.1
75.7	53.87	151.3	80.7	64.57	161.3	85.7	75.37	171.3	90.7	86.30	181.3	95.7	97.46	191.3
75.8	54.08	151.5	50.8	64.79	161.5	85.8	75.57	171.5	90.8	86.52	181.5	95.8	97.69	191.5
75.9	54.30	151.7	80.9	65	161.7	85.9	75.80	171.7	90.9	86.74	181.7	95.9	97.91	191.7
76	54.51	151.9	81	65.22	161.9	86	76.02	171.9	91	86.96	181.9	96	98.14	191.9
76.1	54.72	152.1	81.1	65.43	162.1	86.1	76.24	172.1	91.1	87.18	182.1	96.1	98.37	192.1
76.2	54.94	152.3	81.2	65.65	162.3	86.2	76.45	172.3	91.2	87.40	182.3	96.2	98.60	192.3
76.3	55.15	152.5	81.3	65.86	162.5	86.3	76.67	172.5	91.3	87.63	182.5	96.3	98.83	192.5
76.4	55.37	152.7	81.4	66.08	162.7	86.4	76.89	172.7	91.4	87.85	182.7	96.4	99.06	192.7
76.5	55.58	152.9	81.5	66.29	162.9	86.5	77.10	172.9	91.5	88.07	182.9	96.5	99.28	192.9
76.6	55.79	153.1	81.6	66.51	163.1	86.6	77.32	173.1	91.6	88.29	183.1	96.6	99.51	193.1
76.7	56.01	153.3	81.7	66.72	163.3	86.7	77.54	173.3	91.7	88.51	183.3	96.7	99.74	193.3
76.8	56.22	153.5	81.8	66.94	163.5	86.8	77.76	173.5	91.8	88.74	183.5	96.8	99.97	193.5
76.9	56.44	153.7	81.9	67.15	163.7	86.9	77.97	173.7	91.9	88.96	183.7	96.9	100.20	193.7
77	56.65	153.9	82	67.37	163.9	87	78.19	173.9	92	89.18	183.9	97	100.43	193.9
77.1	56.86	154.1	82.1	67.59	164.1	87.1	78.41	174.1	92.1	89.40	184.1	97.1	100.66	194.1
77.2	57.08	154.3	82.2	67.80	164.3	87.2	78.63	174.3	92.2	89.62	184.3	97.2	100.89	194.3
77.3	57.29	154.5	82.3	68.01	164.5	87.3	78.84	174.5	92.3	89.85	184.5	97.3	101.12	194.5
77.4	57.51	154.7	82.4	68.23	164.7	87.4	79.06	174.7	92.4	90.07	184.7	97.4	101.35	194.7
77.5	57.72	154.9	82.5	68.45	164.9	87.5	79.28	174.9	92.5	90.29	184.9	97.5	101.58	194.9
77.6	57.94	155.1	82.6	68.67	165.1	87.6	79.50	175.1	92.6	90.31	185.1	97.6	101.81	195.1
77.7	58.15	155.3	82.7	68.88	165.3	87.7	79.72	175.3	92.7	90.73	185.3	97.7	102.04	195.3
77.8	58.36	155.5	82.8	69.10	165.5	87.8	79.93	175.5	92.8	90.96	185.5	97.8	102.27	195.5
77.9	58.57	155.7	82.9	69.31	165.7	87.9	80.15	175.7	92.9	91.18	185.7	97.9	102.50	195.7
78	58.79	155.9	83	69.53	165.9	88	80.37	175.9	93	91.40	185.9	98	102.73	195.9
78.1	59	156.1	83.1	69.75	166.1	88.1	80.59	176.1	93.1	91.62	186.1	98.1	102.96	196.1
78.2	59.22	156.3	83.2	69.96	166.3	88.2	80.81	176.3	93.2	91.84	186.3	98.2	103.20	196.3
78.3	59.43	156.5	83.3	70.18	166.5	88.3	81.03	176.5	93.3	92.07	186.5	98.3	103.43	196.5
78.4	59.65	156.7	83.4	70.39	166.7	88.4	81.25	176.7	93.4	92.29	186.7	98.4	103.66	196.7
78.5	59.86	156.9	83.5	70.61	166.9	88.5	81.46	176.9	93.5	92.51	186.9	98.5	103.89	196.9
78.6	60.07	157.1	83.6	70.83	167.1	88.6	81.68	177.1	93.6	92.73	187.1	98.6	104.13	197.1
78.7	60.29	157.3	83.7	71.04	167.3	88.7	81.90	177.3	93.7	92.95	187.3	98.7	104.36	197.3
78.8	60.50	157.5	83.8	71.26	167.5	88.8	82.12	177.5	93.8	93.18	187.5	98.8	104.59	197.5
78.9	60.72	157.7	83.9	71.47	167.7	88.9	82.34	177.7	93.9	93.40	187.7	98.9	104.83	197.7
79	60.93	157.9	84	71.69	167.9	89	82.56	177.9	94	93.62	187.9	99	105.06	197.9
79.1	61.14	158.1	84.1	71.91	168.1	89.1	82.78	178.1	94.1	93.84	188.1	99.1	105.30	198.1
79.2	61.36	158.3	84.2	72.12	168.3	89.2	83	178.3	94.2	94.07	188.3	99.2	105.54	198.3
79.3	61.57	158.5	84.3	72.34	168.5	89.3	83.22	178.5	94.3	94.29	188.5	99.3	105.77	198.5
79.4	61.79	158.7	84.4	72.55	168.7	89.4	83.44	178.7	94.4	94.52	188.7	99.4	106.01	198.7
79.5	62	158.9	84.5	72.77	168.9	89.5	83.66	178.9	94.5	94.74	188.9	99.5	106.25	198.9
79.6	62.21	159.1	84.6	72.99	169.1	89.6	83.88	179.1	94.6	94.97	189.1	99.6	106.49	199.1
79.7	62.43	159.3	84.7	73.20	169.3	89.7	84.10	179.3	94.7	95.19	189.3	99.7	106.73	199.3
79.8	62.64	159.5	84.8	73.42	169.5	89.8	84.32	179.5	94.8	95.43	189.5	99.8	106.96	199.5
79.9	62.86	159.7	84.9	73.63	169.7	89.9	84.54	179.7	94.9	95.64	189.7	99.9	107.20	199.7
80	63.07	159.9	85	73.85	169.9	90	84.76	179.9	95	95.87	189.9	100	107.41	199.9

ESEMPIO: Uno spirito ha una gradazione di 75°, si cerca questo numero nella colonna I e si legge quindi nella stessa linea orizzontale della colonna II il numero 52.38, che indica i cm.³ di acqua da aggiungere a 100 cm.² dello spirito onde portarlo alla gradazione di 50°. Il volume che si otterrà effettuando la detta diluizione sarà di cm.³ 149.9 come risulta dalla colonna III.

2. Determinazione degli acidi. – Gli acidi che si possono riscontrare naturalmente in uno spirito, sono principalmente acido acetico, quindi acido butirrico, formico, propionico, valerianico, capronico, enantico, caprilico, pelargonico, caprinico, palmitico, ecc. Generalmente si determinano complessivamente nel seguente modo: 50 cm.³ di liquido si titolano con potassa caustica decinormale, servendosi come indicatore della fenolftaleina se il liquido è pressochè incoloro, o facendo il saggio alla tocca su carta sensibile di tornasole violetta (carta d'azolitmina) inumidita, se il liquido è piuttosto colorato. Si deve avvertire che talune acquaviti contengono in soluzione dell'acido carbonico, che si svela coll'acqua di calce, e che deve essere eliminato portando lo spirito all'ebollizione con refrigerante a riflusso, prima di dosare gli acidi.

Gli acidi si calcolano generalmente in acido acetico, moltiplicando per 6 il numero di cm.³ di KOH $^{N}/_{10}$ usati per la neutralizzazione del volume di spirito adoperato. Operando come si è detto, e cioè con 50 cm³. di spirito, basterà raddoppiare questo prodotto per conoscere in milligrammi di acido acetico, la percentuale degli acidi. Per risalire poi alla quantità di acidi contenuta in 100 cm.³ dello spirito considerato anidro, basterà moltiplicare per 100 la quantità contenuta in 100 cm.³ dello spirito originario e dividere il prodotto per la sua gradazione alcoolica.

ESEMPIO: 50 cm.³ di uno spirito della gradazione di 92° richiesero per essere neutralizzati cm.³ 5 di KOH $^{N}/_{10}$. L'acidità in milligrammi di acido acetico per 100 cm.³ dello spirito stesso sarà data da $5 \times 6 \times 2 =$ mgr. 60, e quella relativa allo spirito considerato anidro da $\frac{60 \times 100}{92} =$ mgr. 65.

Se vi sono acidi fissi, questi si possono determinare a parte con una titolazione eseguita sul residuo lasciato da 25 cm.³ di liquido evaporati in essiccatore nel vuoto. Per differenza tra l'acidità totale e quella fissa si hanno poi gli acidi volatili. Alcuni prodotti, per esempio i kirsch, contengono acido cianidrico, che si svela facilmente all'odore e che si ricerca e determina nel modo che sarà indicato più oltre pei singoli casi speciali.

Il procedimento sopradescritto è anche indicato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

In taluni casi possono trovarsi presenti: acido solforico, acido cloridrico, acido solforoso. La presenza dei primi due si può svelare con gli ordinari metodi analitici, oppure

seguendo i procedimenti indicati ad aceto (V. questo n. 6 e 7 a pag. 249 di questo vol. II). L'acido solforoso si scopre facilmente e si può anche determinare quantitativamente mediante una titolazione jodometrica.

3. Determinazione degli eteri. – Gli eteri che si possono riscontrare naturalmente negli spiriti sono costituiti dagli eteri degli acidi grassi sopraindicati con l'alcool etilico od omologhi, principalmente da acetato di etile. Altri eteri in quantità maggiori si possono riscontrare in alcuni liquori e spiriti profumati artificialmente. La determinazione degli eteri si fa complessivamente sullo spirito distillato, nel seguente modo.

Ai 50 cm.^{3} del liquido alcoolico, già neutralizzati per la determinazione dell'acidità, si aggiungono ancora 20 cm.^{3} di soluzione alcalina decinormale, e si fa bollire per un'ora con refrigerante a ricadere. Quindi si fa raffreddare, vi si aggiungono 20 cm.^{3} d'acido solforico decinormale e si titola l'eccesso d'acido con la potassa decinormale. Il numero di cm.^{3} di potassa impiegati per tale titolazione sarà uguale al numero di cm.^{3} di potassa decinormale adoperati per la saponificazione degli eteri contenuti in 50 cm.^{3} di liquido.

I risultati si calcolano in milligrammi di acetato di etile moltiplicando il numero di cm.^{3} di KOH $^N/_{10}$ occorsi per la saponificazione dei 50 cm.^{3} di spirito per 8.81 (1). Raddoppiando questo prodotto si avrà la quantità di eteri contenuti in 100 cm.^{3} dello spirito stesso. Per conoscere quella relativa a 100 cm.^{3} dello spirito considerato anidro, basterà moltiplicare per 100 la percentuale di eteri contenuta nello spirito e dividere il prodotto per la sua gradazione alcoolica.

ESEMPIO: Per la saponificazione di 50 cm.^{3} di uno spirito a 45° sono occorsi 12.5 cm.^{3} di KOH, N/10. La quantità di eteri contenuta in 100 cm.^{3} dello spirito stesso ed espressa in milligrammi di acetato di etile sarà data da $12.5 \times 8.81 \times 2 =$ mgr. 220 e quella relativa all'alcool considerato anidro da $\frac{220 \times 100}{45} =$ mgr. 488.

Un procedimento simile è indicato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

4. Ricerca e determinazione delle aldeidi. – Le aldeidi che possono riscontrarsi negli spiriti sono principalmente aldeide acetica e paraldeide, aldeide formica, acetale, ed in piccola quantità le aldeidi omologhe superiori (butirrica, valerianica) ed altre aldeidi (acroleina, furfurolo, ecc.). Esse si svelano qualitativamente e si determinano quantitativamente nel seguente modo:

---

(1) Alcuni indicano i risultati semplicemente col numero di cm.^{3} di potassa N/10 impiegati per la saponificazione degli eteri contenuti in 100 cm.^{3} di liquido (*Indice degli eteri*).

A) Ricerca qualitativa. – Si fa con uno dei seguenti saggi:

1. *Saggio con la potassa* (Liebig). – Si mescolano uguali volumi dell'alcool da saggiare e di soluzione di potassa caustica al 20% e si scalda lentamente in tubo d'assaggio fino all'ebollizione. L'alcool puro non si colora affatto, mentre un alcool che contenga aldeidi si colora dal giallo al bruno rossastro, secondo la quantità delle medesime.

2. *Saggio col reattivo di Schiff.* – Si pongono in una provetta 10 cm.^{3} dell'alcool portato a 50°, si aggiungono 4 cm.^{3} di reattivo di Schiff (V. preparazione alla determinazione quantitativa), si agita e si lascia a sè. A seconda della quantità di aldeidi presenti si ha, subito o dopo qualche tempo, una colorazione rossa più o meno intensa, che si deve osservare dopo circa 20 minuti. Se non si ha colorazione dopo questo tempo, il liquido non contiene aldeidi.

È da osservare che, essendo la reazione estremamente sensibile, e potendo una debole colorazione esser data anche da altre sostanze all'infuori delle aldeidi, se si ha soltanto una lievissima colorazione rosea questa non può essere considerata come indizio sicuro della presenza di aldeidi.

3. *Saggio con la meta-fenilendiammina* (Windisch). – A 10 cm.^{3} dell'alcool da esaminare, posti in una capsula di porcellana, si aggiunge goccia a goccia 1 cm.^{3} di soluzione al 10% di cloridrato di meta-fenilendiammina preparata di fresco, evitando il mescolarsi dei due liquidi. Se sono presenti piccole quantità di aldeidi, si forma, dopo 2-4 minuti, al contatto dei due liquidi, una colorazione gialla più o meno intensa, fino a rossa aranciata, ed in seguito appare una bella fluorescenza verde, che si manifesta specialmente scaldando.

La reazione è molto sensibile, benchè meno della precedente, ma non si presta bene ad una determinazione colorimetrica.

B) Determinazione quantitativa. – Si fa colorimetricamente col reattivo di Schiff di confronto con una soluzione tipo.

Reattivi: 1. Reattivo di Schiff. – Ad un litro d'acqua distillata si aggiungono 150 cm.^{3} di una soluzione acquosa recente di fucsina (non solfonata) all'1‰, poi 100 cm.^{3} di una soluzione di bisolfito sodico di p. sp. 1.36; si agita, e si aggiungono infine 15 cm.^{3} d'acido solforico puro concentrato. La miscela, dopo alcune ore, deve essere limpida ed incolora; si conserva in bottiglia ben chiusa e all'oscurità, e deve essere adoperata dopo qualche giorno dalla sua preparazione.

2. Alcool puro. – Per avere dell'alcool puro, si neutralizza esattamente dell'alcool puro del commercio, avente almeno una gradazione di 96°, e lo si fa bollire, in un recipiente munito di refrigerante a ricadere, per un'ora, con 1-2% di cloridrato di meta-fenilendiammina, e poi si distilla, scartando le prime e le ultime porzioni. Dell'alcool

così ottenuto si determina il peso specifico e quindi se ne compie la diluizione a 90° ed a 50° mediante le tabelle XXIII e XXV. L'alcool così preparato non deve affatto colorarsi nè con il reattivo di Schiff, nè se mescolato con volume eguale di acido solforico concentrato e se si riscaldi inoltre la miscela per un'ora in un bagno a 120°.

3. Soluzione tipo. – Per preparare questa soluzione si pesano gr. 0.1387 di ammonaldeide (1) (preparata di recente, lavata con etere anidro e seccata su acido solforico) corrispondenti a gr. 0.1 di aldeide acetica, e si sciolgono in un palloncino da 100 cm.^{3} con circa 50 cm.^{3} di alcool di 50° privo di aldeidi. Si aggiungono cm.^{3} 2.27 di acido solforico normale, e quindi cm.^{3} 2.5 di alcool puro di 90° (onde la gradazione non sia alterata dall'acqua dell'acido solforico normale) e si porta a 100 cm.^{3} con altro alcool puro di 50°. Si agita, si filtra e del filtrato se ne misurano esattamente 50 cm.^{3} che si diluiscono ad un litro con alcool puro di 50°. La soluzione così preparata contiene gr. 0.05 di aldeide acetica per litro.

Modo di operare. – Per eseguire un saggio si pongono in una provetta 10 cm.^{3} dell'alcool da esaminare, portato a 50° come si è detto a pag. 277, e in un'altra 10 cm.^{3} della soluzione-tipo; si aggiungono in ciascuna provetta 4 cm.^{3} del reattivo di Schiff, si chiude subito con un tappo, si agita e si lascia a sè per 20 minuti. Se dopo questo tempo i due liquidi appaiono colorati all'incirca con uguale intensità, si osservano direttamente al colorimetro; altrimenti si ripete la prova, prendendo una minor quantità dell'alcool che ha dato maggior colorazione e completando i 10 cm.^{3} con alcool puro a 50°, poichè l'intensità della colorazione non si può considerare proporzionale al tenore in aldeidi, se non quando la differenza è molto piccola. Con un poco di pratica si arriva, dopo due o tre tentativi ad avere colorazioni sensibil ente eguali, ed allora si confrontano i due liquidi al colorimetro di Dubosq (Vedi Cap. Vino), leggendo sulle scale dell'istrumento i millimetri corrispondenti rispettivamente alle altezze del liquidi stessi.

Calcolo dei risultati. – Con i dati avuti dall'esperienza si calcola il contenuto in aldeidi nel seguente modo: Siansi impiegati c cm.^{3} del-

(1) Volendo prepararsi l'ammonaldeide si procede nel seguente modo: Si disciolgono circa 25 cm.^{3} di aldeide acetica in 50 cm.^{3} di etere anidro e si pone questa soluzione in un bicchiere che si raffredda energicamente, circondandolo di un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale. Quindi vi si fa gorgogliare dell'ammoniaca gassosa ben secca fino a quando il liquido stesso ne odora fortemente. La parte del tubo che porta l'ammoniaca e che resta immerso nella soluzione aldeidica deve essere alquanto largo per impedirne l'ostruzione da parte dell'ammonaldeide che rapidamente si forma. Si lascia riposare alquanto, si raccoglie il precipitato cristallino di ammonaldeide formatosi, lo si lava con poco etere anidro, si lascia evaporare spontaneamente e si secca infine semplicemente in essiccatore con acido solforico.

l'alcool di 50° da esaminare e siansi portati a 10 cm.³ con alcool puro di 50°. Se si sono letti al colorimetro m millimetri del liquido in esame corrispondenti a m' della soluzione-tipo, il tenore in aldeidi per 100 cm.³ dell'alcool di 50° espresso in milligrammi sarà dato dalla espressione: $5 \cdot \frac{10}{c} \cdot \frac{m'}{m}$. Se invece per la prova colorimetrica si è dovuto diluire la soluzione-tipo, prendendone c' centimetri cubi e portandoli a 10, il tenore in aldeidi per 100 cm.³ di alcool di 50° espresso in milligrammi sarà dato da $5 \cdot \frac{c'}{10} \cdot \frac{m'}{m}$.

Per calcolare da questi valori la percentuale x in mgr., di aldeidi nell'alcool dato, basterà moltiplicarli per il volume V ottenuto nella correzione di 100 cm.³ dell'alcool originario per portarlo a 50° e dividere il prodotto per 100.

Volendo poi calcolare la quantità X di aldeidi in mgr. per 100 cm.³ dell'alcool considerato anidro, basterà moltiplicare il valore di x per lo stesso volume V e dividere il prodotto per la gradazione dell'alcool originario.

ESEMPI: 1° – cm.³ 100 di un alcool di 45° si sono portati alla gradazione di 50° mediante aggiunta (secondo la tabella) di cm.³ 12,1 di alcool puro di 90°, ottenendosi un volume totale di cm.³ 111.8. L'alcool così diluito saggiato con il reattivo di Schiff dette una colorazione evidentemente troppo intensa in confronto di quella del tipo, per cui fu ancora diluito con alcool puro a 50° e precisamente: 5 cm.³ furono portati a 10. Con questo nuovo liquido, saggiato a sua volta con il reattivo di Schiff ed esaminato al colorimetro di Duboscq, si constatò che la colorazione di una colonna alta 12 mm., corrispondeva a quella di una colonna alta 10 mm. del tipo. Quindi il contenuto in aldeidi per 100 cm.³ dell'alcool così diluito a 50° espressa in mgr. sarà dato da:

$$5 \times \frac{10}{5} \times \frac{10}{12} = \text{mgr. } 8{,}3.$$

La percentuale x di aldeidi dell'alcool originario di 45° sarà allora data da:

$$x = \frac{8{,}3 \times 111.8}{100} = \text{mgr. } 9{,}28.$$

La percentuale X di aldeidi dell'alcool considerato anidro sarà infine data da:

$$X = \frac{8{,}3 \times 111.8}{45} = \text{mgr. } 20{,}6.$$

2° In un altro caso, per uno spirito della stessa gradazione di 45°, per ottenere colorazioni paragonabili fra quella del liquido in esame e quella del liquido tipo abbisognò diluire quest'ultimo, e precisamente: 5 cm.³ furono portati a 10 cm.³. Le altezze delle colonne lette al colorimetro furono di 10 mm. per il liquido in esame e 9 mm. per il liquido tipo.

Il contenuto in aldeidi per 100 cm.³ dell'alcool diluito a 50° sarà allora dato da:

$$5 \times \frac{10}{5} \times \frac{9}{10} = \text{mgr. } 2{,}25.$$

La percentuale x di aldeidi dell'alcool originario di 45° sarà data da:

$$x = \frac{2{,}25 \times 111.8}{100} = \text{mgr. } 2{,}50.$$

La percentuale X di aldeidi nell'alcool considerato anidro sarà:

$$X = \frac{2{,}25 \times 111.8}{45} = \text{mgr. } 5{,}25.$$

Questo procedimento è indicato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

5. Ricerca e determinazione del furfurolo. – *A*) Ricerca qualitativa. – A 10 cm.³ dell'alcool da esaminare si aggiungono 10 gocce d'anilina e un centimetro cubo d'acido acetico concentrato, si agita e si lascia a sè: se è presente il furfurolo si ha, subito o dopo qualche tempo, una colorazione rossa.

Questa reazione è sensibilissima; ma per essere sicuri del risultato, occorre adoperare anilina pura e distillata di fresco, e accertarsi che l'acido acetico sia anch'esso puro e non dia già di per sè la reazione del furfurolo. Inoltre è da notare che gli alcoli che hanno soggiornato in fusti di legno danno coll'acetato d'anilina una colorazione gialla che turba la reazione, onde, in tal caso, devono ridistillarsi prima di fare la ricerca del furfurolo.

B) Determinazione quantitativa. – La reazione sopradescritta può applicarsi anche ad un dosaggio colorimetrico.

A tal uopo si prepara una *soluzione-tipo* di furfurolo in alcool puro di 50°, contenente gr. 0.005 di furfurolo per litro; si porta anche l'alcool da saggiare a 50°, e si trattano contemporaneamente 10 cm.³ di ciascuno dei due liquidi con 10 gocce d'anilina ed 1 cm.³ di acido acetico concentrato; quindi, dopo 20 minuti, si osservano di confronto le colorazioni dei due liquidi in un colorimetro Dubosq, procedendo, nel caso che le colorazioni non siano eguali, similmente a quanto è stato detto per le aldeidi a pag. 285. Quando si sia stabilita una sensibile eguaglianza di colorazione si leggono nell'istrumento le altezze corrispondenti ai due liquidi, dalle quali si calcolano poi le percentuali di furfurolo contenute nell'alcool originario e nell'alcool considerato anidro, in modo analogo a quanto si è esposto per le aldeidi.

Questo stesso procedimento è indicato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

6. Determinazione degli alcoli superiori. – Gli alcoli superiori che si possono trovare negli spiriti sono prodotti dalle fermentazioni secondarie e sono costituiti principalmente da alcool amilico ed inoltre

da alcoli isobutilico e butilico normale, alcool propilico normale e infine da piccole quantità di omologhi superiori.

La loro presenza si svela *qualitativamente*, se sono in rilevante quantità, all'intorbidamento che avviene nello spirito quando lo si diluisce con acqua, ed all'odore di olii amilici che si avverte fregando un po' dello spirito tra le mani.

Per procedere poi alla determinazione *quantitativa* di queste impurezze complessivamente si possono seguire i seguenti due metodi, dei quali, il primo è da usarsi preferibilmente per le acquaviti ed i liquori, il secondo per gli spiriti industriali.

1. Metodo colorimetrico (Rocques). – Si basa sulla colorazione bruna che danno gli alcoli (e particolarmente quelli a catena non normale) per riscaldamento coll'acido solforico concentrato. Esso deve esser praticato sopra gli alcoli portati ad una determinata gradazione, e liberati dalle aldeidi, le quali danno pure un'intensa colorazione bruna coll'acido solforico. La determinazione si fa colorimetricamente, di confronto con una soluzione-tipo appositamente preparata.

Preparazione della soluzione-tipo. – Questa soluzione si prepara coll'alcool isobutilico, perchè esso è fra gli alcoli superiori quello che dà coll'acido solforico la colorazione più intensa; però devesi avvertire che l'alcool superiore predominante negli spiriti è invece l'alcool amilico. Naturalmente i risultati dei saggi riferiti a questo tipo sono convenzionali, ma sempre però comparabili fra loro.

L'alcool isobutilico da adoperarsi deve essere preparato nel modo seguente: si prende dell'alcool isobutilico del commercio e lo si sottopone a tre distillazioni successive. Nella prima si raccoglie ciò che passa fra 106°.5 e 107°.5, e questa frazione si distilla di nuovo lentamente attraverso bolle di rettificazione raccogliendo ciò che passa fra 106°.7 e 107°.1 ed infine questo secondo distillato si fraziona una terza volta, raccogliendo ciò che passa fra 106°.8 e 107°. Quest'ultimo liquido è quello che si adopera. Si prepara poi dell'alcool etilico purissimo, che non dia alcuna reazione coll'acido solforico (V. pag. 284), e lo si porta alla gradazione di 66°.7 (1); e si prepara quindi la soluzione-tipo, che deve contenere gr. 0.667 di alcool isobutilico per litro dell'alcool puro suddetto.

Preparazione preliminare del liquido alcoolico. – Occorre eliminare le aldeidi e portare il liquido ad una data gradazione. A tal uopo 100

(1) Per ottenere dell'alcool a 66°.7 basta aggiungere ad un litro di alcool di 90° cm.^{3} 377.9 di acqua distillata. Nel caso che si abbia un alcool con gradazione superiore a 90°, lo si porta prima a 90° servendosi della Tab. XXIII, e quindi ad un litro si aggiungono cm.^{3} 377.9 di acqua. La quantità di acqua necessaria per portare detto alcool a 66°.7 si può avere anche applicando la formula della nota (3) a pag. 278.

cm.^{3} dell'alcool da saggiare, portato alla gradazione di 50° (come per la determinazione delle aldeidi, vedi indietro a pag. 285) si versano in un palloncino di circa 250 cm.^{3}, vi si aggiungono 2 gr. di cloridrato di *m*-fenilendiammina e qualche pezzetto di pomice, si collega il palloncino ad un refrigerante a ricadere e si fa bollire moderatamente per un'ora; dopo raffreddamento si stacca il refrigerante, sostituendolo con un ordinario refrigerante discendente, e si distilla, raccogliendo esattamente 75 cm.^{3} di distillato in un palloncino di tale capacità. Il liquido così raccolto contiene tutto l'alcool esistente nei 100 cm.^{3} di liquido che si sono distillati, e conterrà perciò 66.7% d'alcool in volume; esso serve per la reazione.

Modo di operare. – In un palloncino della capacità di circa 100 cm.^{3} col collo lungo circa 20 cm., perfettamente pulito e secco, si versano 10 cm.^{3} dell'alcool da saggiare preparato nel modo sopra descritto; quindi vi si aggiungono mediante una pipetta 10 cm.^{3} di acido solforico concentrato purissimo, facendoli scorrere lungo le pareti in modo che non si mescolino al liquido alcoolico; poi si agita ad un tratto e vivamente, e subito si porta il palloncino in un bagno a 120°. Questo bagno si ottiene con una soluzione al 69% di cloruro di calcio che bolle appunto a questa temperatura; per mantenerne costante la concentrazione ed il livello, vi si capovolge sopra un pallone pieno di acqua e chiuso da un tappo attraversato da un grosso tubo di vetro la cui estremità esterna, tagliata obliquamente, affiora alla superficie del liquido.

In questo bagno si tiene il palloncino esattamente per un'ora; indi si ritira dal bagno, e si lascia raffreddare.

Lo stesso trattamento si eseguisce contemporaneamente in un altro palloncino su 10 cm.^{3} di soluzione-tipo; e dopo raffreddamento si confrontano le due colorazioni al colorimetro. Non essendo la colorazione proporzionale alla quantità di alcooli superiori presenti, se non quando la differenza di intensità fra le due colorazioni confrontata è molto piccola, occorre anche in questo caso, come già si disse per il saggio delle aldeidi, ripetere eventualmente il saggio, diluendo sia l'alcool in esame, sia la soluzione-tipo, con alcool puro a 66°.7, in modo da ottenere due colorazioni di intensità poco diversa. Ovvero, siccome le colorazioni si mantengono invariate per qualche giorno purchè i liquidi si conservino in tubi ben tappati e in luogo oscuro, riesce anche comodo preparare una scala di diversi liquidi di confronto contenenti frazioni o multipli della quantità di alcool isobutilico indicata di sopra per la soluzione-tipo, e paragonare la colorazione ottenuta dall'alcool in esame con quella del liquido di confronto che più si avvicina.

Per il calcolo si possono applicare le formule generali già esposte, nel caso delle aldeidi, a pag. 285, tenendo conto che la soluzione-tipo corrisponde al prodotto di distillazione d'una soluzione di gr. 0.500 di alcool isobutilico in un litro d'alcool a 50°, quando la distillazione sia fatta nelle stesse condizioni di quella dell'alcool da esaminare, cioè distillandone 100 cm.³ e raccogliendone 75.

ESEMPIO: L'alcool in esame sia di 45°; per portarlo a 50° bisogna aggiungere a 100 cm.³ di esso, 12.1 cm.³ d'alcool puro di 90°, e si ottengono cm.³ 111.8 di alcool di 50°. La colorazione ottenuta nel saggio, dopo subiti tutti i trattamenti già indicati, equivalga a quella data da una soluzione di alcool isobutilico di concentrazione 1/2 del tipo; poichè il tipo corrisponde a 500 mgr. di alcoli superiori per litro di alcool di 50°, l'alcool in esame portato a 50° ne conterrà 25 mgr. per 100 cm.³. Perciò 100 cm.³ dell'alcool originario di 45° conterranno:

$$x = \frac{25 \times 111.8}{100} = 27.95 \text{ mgr.}$$

di alcoli superiori; e 100 cm.³ dell'alcool anidro contenuto nell'alcool in esame ne conterranno:

$$x = \frac{25 \times 111.8}{45} = 62.1 \text{ mgr.}$$

B) Metodo di Röse. – Questo metodo, colle modificazioni portatevi da Stutzer e Reitmayr, è basato sul differente grado di solubilità dell'alcool etilico nel cloroformio rispetto alle impurezze e specialmente agli alcoli superiori che si trovano generalmente negli spiriti impuri; od in altri termini, sull'aumento di volume più o meno grande, e proporzionato alla quantità di impurezze, cui è soggetto un determinato volume di cloroformio messo in contatto con un determinato volume dell'alcool da saggiare.

Reattivi. – 1. Cloroformio. – Il cloroformio dev'essere puro e secco; si può ottenerlo tale, sbattendolo prima con acido solforico concentrato, separando lo strato acido, e lavando poi a più riprese il cloroformio con acqua in un imbuto da separazione; dopo di che si neutralizza l'ultima traccia d'acido sbattendo il cloroformio con un poco di soluzione diluita di carbonato sodico; lo si secca lasciandovi dentro del cloruro di calcio fuso per un giorno, e infine si distilla e si pone in boccia a tappo smerigliato.

2. Alcool puro. – Si prepara come si è detto a pag. 284 per la prova delle aldeidi, e si porta alla gradazione di 30° servendosi della formula:

$$x = 3.2187\, a - 100\, p$$

in cui x è la quantità di acqua da aggiungersi a 100 cm.³ di alcool puro di gradazione a e di peso specifico p.

Apparecchi. – L'apparecchio per il saggio consta, nella forma datagli da Herzfeld e da Windisch, di un recipiente di vetro piriforme (V. fig. 52) chiudibile con tappo smerigliato, della capacità di circa 200 cm.^{3}, comunicante per mezzo di un tubo sottile e di calibro uniforme con un recipiente cilindrico della capacità di circa 20 cm.^{3}. Il tubo è graduato in centesimi di centimetro cubo, e la sua graduazione si estende da 20 a 22.5 cm.^{3}, occupando una lunghezza di circa 18 cm., dimodochè è possibile apprezzare anche un centesimo di cm.^{3}.

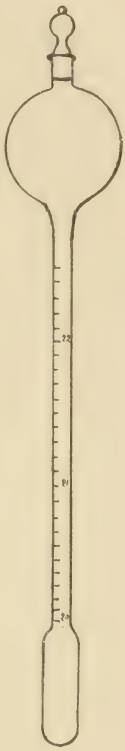

Fig. 52.

Gli apparecchi devono, ogni volta che si usano, essere puliti bene con acqua, alcool ed etere, e seccati passandoli leggermente sopra una fiamma mentre si soffia dentro di essi una corrente d'aria mediante un tubo lungo e affilato. Di tempo in tempo è pure necessario pulirli con una soluzione di bicromato potassico nell'acido solforico concentrato.

Preparazione del liquido da esaminare. – Occorre preparare il liquido alcoolico, in modo da eliminare le altre impurezze, come eteri, acidi, aldeidi, che potrebbero influenzare il saggio, ed inoltre portarlo ad un determinato grado di concentrazione (30°). A tale scopo 100 cm.^{3} dello spirito da saggiare si trattano con alcune goccie di soluzione concentrata di potassa caustica, si fa bollire per un'ora con refrigerante a ricadere, quindi si distilla la maggior parte del liquido e si riporta il distillato nuovamente al volume di 100 cm.^{3}. Il distillato così ottenuto si deve portare al 30 % di alcool in volume. Ciò si fa mediante aggiunta di alcool puro o di acqua, secondo che il distillato ha una gradazione minore o maggiore di 30°.

Nel primo caso e cioè quando lo spirito ha una gradazione a inferiore a 30° ed un peso specifico p, la quantità x di un alcool a' e di peso specifico p' che bisognerà aggiungere a 100 cm.^{3} dell'alcool dato per portarlo alla gradazione di 30°, si calcola mediante la seguente formula dedotta da quella generale della nota a (1) pag. 278:

$$x = 100 \frac{0.9656\, a - 30\, p}{30\, p' - 0.9656\, a'}$$

Il volume V della mescolanza ottenuta (V. nota (2) a pag. 278) sarà espresso da:

$$V = \frac{100\, a + x\, a'}{30}.$$

Nel caso invece che l'alcool dato, avendo una gradazione superiore a 30°, si debba diluire con acqua, servono le seguenti formule, nelle quali x è la quantità di acqua in cm.³ da aggiungersi ad un alcool di gradazione a e di peso specifico p e V è il volume della miscela risultante (1):

$$x = 3.2187\, a - 100\, p.$$

$$V = 3.333\, a.$$

Ad ogni modo però è sempre opportuno, prima di adoperare i liquidi alcoolici così diluiti per il saggio, di verificarne colla bilancia di Westphal il peso specifico, che deve essere *esattamente* 0.9656 a 15° C.

Modo di operare. – Occorrono due apparecchi, dei quali uno serve per determinare l'aumento di volume del cloroformio con *l'alcool puro*, l'altro per determinare l'aumento di volume con *l'alcool da saggiare.* Ambedue questi apparecchi, come pure le bottiglie contenenti il cloroformio e gli alcoli portati a 30°, si collocano in un apposito bagno d'acqua fornito d'un buon termometro e mantenuto esattamente a 15°, e vi si tengono per un tempo sufficiente a far loro assumere la suddetta temperatura. Dopo ciò s'introducono negli apparecchi, mediante apposito imbuto a rubinetto con tubo affilato e lungo abbastanza per giungere sino al recipiente inferiore, 20 cm.³ di cloroformio, evitando di bagnare con esso la parte superiore e il tubo graduato. Si torna a collocare gli apparecchi nel bagno per circa 5 minuti, quindi si verifica che il cloroformio arrivi esattamente al segno inferiore della graduazione, e in caso contrario se ne aggiunge o se ne toglie con precauzione mediante un lungo tubo capillare; si asciuga la parete interna di ciascun tubo graduato mediante un frammento di garza avvolto e legato all'estremità di un filo metallico, e si versano in uno degli apparecchi 100 cm.³ di alcool puro al 30%, e nell'altro, 100 cm.³ dell'alcool da analizzare al 30%; quindi, in ambedue gli apparecchi, 1 cm.³ di acido solforico puro di p. sp. 1.286 a 15° C. e si torna ad immergere gli apparecchi nel bagno a 15° per 15 o 20 minuti. Quindi si prende l'apparecchio contenente l'alcool puro, lo si capovolge tenendolo ben chiuso per far venire tutto il liquido nella bolla più grande e si torna a raddrizzare cautamente e a capovolgere per due o tre volte per portar via tutto il cloroformio dalla bolla inferiore. Poi, tenendolo orizzontale o leggermente inclinato, e reggendolo con una mano per il tubo graduato e coll'altra per il collo, mentre con un dito si tiene

(1) Queste formule sono ricavate da quelle generali riportate alle note (3) e (4) della pag. 278.

fermo il tappo, si agita rapidamente ed energicamente con 150 scosse; poi si raddrizza, si colloca di nuovo nel bagno a 15°, e facendolo girare alquanto sul suo asse e battendolo lateralmente colle dita si fa ridiscendere tutto il cloroformio nella parte inferiore. La stessa operazione si fa con l'apparecchio contenente l'alcool da saggiare. Dopo 15 o 20 minuti che gli apparecchi sono rimasti nel bagno, questi si sollevano quanto basta per leggere il volume occupato dal cloroformio nei due apparecchi, e la differenza da 20 segnerà l'aumento di volume.

Operando con alcool puro, e seguendo esattamente le prescrizioni, si deve avere un aumento di volume di circa cm.^{3} 1.64; in ogni modo è da prendersi come termine di confronto la cifra precisa che è data dalla esperienza eseguita, cifra che deve però sempre oscillare intorno ad 1.64 (1). Con gli alcoli contenenti alcoli superiori il volume del cloroformio subisce un aumento maggiore, essendo gli alcoli superiori più solubili nel cloroformio che non nell'alcool etilico. La differenza *d* fra gli aumenti di volume ottenuti coll'alcool in esame e con quello puro, moltiplicata per 0.6631 (volume di alcool amilico per 100 cm.^{3} d'alcool di 30°, corrispondente a 1 cm.^{3} di aumento), dà gli alcooli superiori, calcolati in cm.^{3} di alcool amilico per 100 cm^3. di alcool di 30°.

Dal numero trovato si calcola la quantità di alcoli superiori per cento dell'alcool in esame e per cento di alcool anidro, moltiplicandolo rispettivamente per $\frac{V}{100}$ e per $\frac{V}{a}$. Nel caso particolare che la diluizione sia stata fatta con acqua, basta moltiplicare il numero trovato rispettivamente per $\frac{a}{30}$ e per 3.333 (2).

Occorre notare che i risultati del saggio Röse non sono assoluti ma convenzionali, perchè i diversi alcoli superiori non danno tutti lo stesso aumento di volume del cloroformio e, per limitarsi ai tre principali, l'alcool amilico, isobutilico e propilico, gli aumenti dati da uguali volumi dei medesimi stanno all'incirca come 1 : ½ : ⅓. Ma poichè l'alcool amilico, che dà l'aumento maggiore, è anche quello che predomina, si è stabilito di calcolare i risultati in alcool amilico. Giova anche notare che se sono presenti nell'alcool originario degli eteri di alcoli superiori, essi si saponificano nella distillazione colla potassa, e gli alcoli provenienti dalla saponificazione vengono poi dosati come alcoli superiori. Ciò naturalmente non accade per l'etere etilico, la cui influenza cessa colla saponificazione; e così pure cessa o resta molto diminuita, come già si disse, l'azione delle altre impurezze dopo la distillazione con la potassa.

I due metodi sopradescritti sono dati anche dai *Met. uff. dei Lab. del M. di A. I. e C.*

(1) Il saggio con l'alcool puro da servire come termine di confronto è sempre da farsi per ogni serie di determinazioni che si eseguiscono.

(2) In alcuni casi gli alcoli superiori si richiedono riferiti ad un litro di alcool, ciò che si ha moltiplicando i dati avuti per 100 cm.^{3} per 10.

5. Ricerca e determinazione dei metalli.

I metalli e specialmente il rame, lo zinco, il piombo, possono trovarsi negli spiriti in piccola quantità come provenienti dagli apparecchi di distillazione o dai recipienti nei quali sono stati conservati. Essi si ricercano e si determinano evaporando una quantità sufficiente di liquido, incenerendo il residuo e trattando le ceneri coi metodi ordinari dell'analisi qualitativa e quantitativa. In particolare si può determinare il rame in piccola quantità colorimetricamente trattando le ceneri con acido nitrico, ed alcalinizzando quindi con ammoniaca. Questo liquido, se appare colorato in azzurro, lo si confronta con soluzioni di rame a titolo noto e preparati in modo analogo.

Quantità minori si svelano colla colorazione azzurra che si ha aggiungendo allo spirito debolmente acidificato con acido acetico, alcune gocce di tintura di guaiaco (V. p. 315) e di cianuro potassico.

6. Ricerca e determinazione dei denaturanti.

Le principali sostanze impiegate per la denaturazione dell'alcool industriale sono: le basi piridiche, l'acetone e gli olii di acetone (costituiti principalmente di omologhi dell'acetone e sopra tutto di metiletilchetone), l'alcool metilico greggio, ed il benzolo greggio.

Per ricercare in uno spirito queste sostanze, ed eventualmente determinarle, è necessario anzitutto distillare una certa quantità dello spirito (ad es. 300 cm.^{3}) addizionato delle acque di lavaggio del recipiente di misura, in presenza di poche gocce di idrato sodico o di una piccola quantità di ossido di magnesio, per separare le sostanze fisse e le materie coloranti se ne contiene, e per porre in libertà le basi piridiche se per caso fossero in parte salificate, e raccogliere lo stesso volume dello spirito adoperato.

Sul distillato incoloro così ottenuto, del quale si determina con esattezza la gradazione alcoolica, si fanno le ricerche e le determinazioni che sono qui appresso indicate.

1. Ricerca e determinazione delle basi piridiche. – *A*) RICERCA QUALITATIVA. – 1. Si trattano 5–6 cm.^{3} dell'alcool distillato, che deve avere una gradazione alcoolica, in volume, di almeno 85°, con 2-3 cm.^{3} di una soluzione alcoolica al 5% di cloruro di cadmio anidro, e si agita. Se è presente piridina si forma subito, o dopo qualche tempo, un precipitato bianco, cristallino.

2. Si acidificano nettamente 20-30 cm.^{3} dell'alcool distillato con acido solforico diluito e si evapora a bagno-maria fino ad eliminazione dell'alcool, curando però di non evaporare fino a secchezza. Si intro-

duce il residuo in un palloncino a distillazione, si alcalinizza nettamente con idrato sodico e si distilla raccogliendo i primi 2-3 cm.³ di distillato (che in presenza di piridina avrà uno spiccato odore sgradevole), si acidifica con poche goccie di acido cloridrico concentrato e si aggiunge una soluzione acquosa di cloruro d'oro al 1%. Se sono presenti le basi piridiche si otterrà un precipitato cristallino di colore giallo-chiaro. Riscaldando il precipitato ottenuto, lavato ed asciugato, in un piccolo tubo da saggio, in presenza di poche gocce di idrato sodico, si dovrà avvertire l'odore caratteristico di piridina.

B) Determinazione quantitativa (secondo François) (1). – Si introduce in una capsulina di porcellana ben pulita e tarata, dell'alcool distillato in quantità tale che contenga circa gr. 0.1 di basi piridiche, si acidifica con 20-30 gocce di acido cloridrico diluito, si aggiunge un leggero eccesso di soluzione di cloruro d'oro al 20% (per gr. 0.1 di basi piridiche occorrono circa gr. 0.6 di cloruro d'oro) e si evapora lentamente a bagno-maria fino quasi a secchezza. Si completa l'essiccamento in essiccatore a vuoto, contenente acido solforico, e si riprende il residuo con 10-15 cm.³ di etere anidro per asportare l'eccesso di cloruro d'oro.

Dopo breve riposo si filtra per decantazione attraverso ad un piccolo filtro, si riprende ancora con 10-15 cm.³ di etere, si filtra di nuovo per decantazione e si ripete l'operazione per 3-4 volte, in modo da usare in tutto circa 50 cm.³ di etere, e fino a che l'etere passi incoloro. Si calcina quindi con precauzione il residuo rimasto nella capsulina, costituito dal sale d'oro delle basi piridiche, vi si aggiunge il piccolo filtro, lo si brucia nella capsulina stessa e dopo raffreddamento si pesa l'oro metallico ottenuto. Moltiplicando l'oro pesato per il fattore 0.401 si ricava la quantità in peso di basi piridiche, espresse in *piridina*, contenute nell'alcool impiegato. Volendo riferire i risultati in *basi piridiche*, si dovrà moltiplicare l'oro trovato per il fattore 0.5583. Essendo il peso specifico delle basi piridiche approssimativamente uguale ad 1 la quantità in peso trovata indicherà anche la quantità in volume.

2. Ricerca e determinazione dei chetoni in assenza di aldeidi (2). – *A*) Ricerca qualitativa. – *a*) Si distillano lentamente 50 cm.³ che si pongono in un cilindretto a tappo smerigliato, si diluiscono con 20 cm.³ di acqua e si aggiunge una soluzione di parani-

(1) *Compt. Rendus*, 1903, vol. 137 (S), pag. 329.

(2) Per constatare la presenza delle aldeidi si trattano 3-4 cm.³ dell'alcool distillato con 3-4 cm.³ di reattivo di Schiff. Se non appare nessuna colorazione, oppure una colorazione solo leggermente rosea, si dovrà escludere la presenza di aldeidi.

trofenilidrazina (1) che si prepara al momento disciogliendo a caldo gr. 0.2 di paranitrofenilidrazina in 5 cm.^{3} di acido acetico al 30%, raffreddando e filtrando in modo da ottenere una soluzione perfettamente limpida. In presenza di chetoni dopo 1-2 ore di riposo si forma un ammasso di cristalli aciculari di colore giallo.

b) Si distillano 50 cm.^{3} dell'alcool distillato, raccogliendo i primi 5 cm.^{3} che si pongono in un cilindretto a tappo smerigliato, si diluiscono con 20 cm.^{3} di acqua, si aggiungono 2 cm.^{3} di ammoniaca concentrata e 3-4 cm.^{3} di soluzione di iodio in ioduro di ammonio, preparata disciogliendo in 100 cm.^{3} di acqua gr. 5 di ioduro di ammonio e gr. 2 di iodio. Se dopo qualche ora di riposo, allorchè è scomparso il precipitato bruno di ioduro d'azoto, si osservano al fondo del recipiente dei piccoli cristalli di iodoformio si dovrà concludere per la presenza di chetoni.

c) Si distillano lentamente 50 cm.^{3} dell'alcool distillato raccogliendo il primo cm.^{3}, che si tratta con 1 cm.^{3} di soda caustica al 50 %, ed 1 cm.^{3} di soluzione acquosa di nitroprussiato sodico al 2.5 %. In presenza di chetoni si ottiene una colorazione rossastra, che passa al violaceo se si aggiunge cautamente e raffreddando dell'acido acetico al 50%.

La prima reazione è senza dubbio di una grande sensibilità, ma richiede l'uso di un reattivo che non si conserva a lungo e che non sempre si trova in commercio. Le altre due non richiedono reattivi speciali, ma sono un poco meno sensibili.

C) Determinazione quantitativa. – 1. *Metodo per pesata.* – Consiste nel separare mediante aggiunta di p. nitrofenilidrazina i chetoni (dimetil e metiletilchetone) sotto forma di fenilidrazoni, che si raccolgono e si pesano direttamente.

---

(1) La *paranitrofenilidrazina* si può trovare in commercio presso le più accreditate fabbriche di prodotti chimici. Non è difficile del resto prepararla anche in Laboratorio, partendo dalla paranitroanilina.

Si prepara anzitutto una soluzione di solfito potassico saturando a freddo con anidride solforosa una soluzione di 10 gr. di idrato potassico in 50 cm.^{3} di acqua e neutralizzando infine con carbonato potassico in polvere (per 10 gr di idrato potassico e 50 cm.^{3} di acqua occorrono circa 18 gr. di carbonato potassico).

Poi si polverizzano finemente 10 gr. di paranitroanilina, si pongono in un bicchiere e si inumidiscono con pochi cm.^{3} di acqua. Vi si aggiungono 21 cm.^{3} di acido cloridrico concentrato (al 37%) si agita vivamente, si raffredda in bagno di ghiaccio e sale a — 5° ed a poco a poco, agitando, e lasciando raffreddare dopo ogni aggiunta, si aggiunge una soluzione, pure raffreddata, di 6 gr. di nitrito sodico in 10 cm.^{3} di acqua. Dopo qualche tempo si filtra rapidamente la soluzione attraverso a filtro a pieghe, si neutralizza, sempre raffreddando, con soluzione concentrata di carbonato sodico e si diluisce a 100 cm.^{3}

Si versa poi la soluzione così diluita, a poco a poco, in 50 cm.^{3} della soluzione di solfito potassico, raffreddata a 0°, ed addizionata di 10 gr. di carbonato potassico, si agita vivamente fino ad ottenere una massa cristallina costituita da paranitrofenilidrazinsolfonatopotassico e si filtra alla pompa, lavando con poca acqua. Si pone il sale ottenuto in una capsula, si aggiungono 40 cm.^{3} di acqua e 40 cm.^{3} di acido cloridrico concentrato e si riscalda su bagno maria bollente per 10 minuti circa. Dopo raffreddamento si neutralizza la soluzione, aggiungendo a poco a poco, e raffreddando, del carbonato sodico in polvere, indi si aggiunge un eccesso di acetato sodico solido, e dopo breve riposo a 0°, si raccoglie alla pompa la paranitrofenilidrazina separatasi, che si lava con poca acqua, e si essica dapprima fra carta bibula ed infine all'aria.

Si pongono 10 cm.^{3} dell'alcool distillato in un matraccio conico, si diluisce con 50 cm.^{3} di acqua e si aggiunge un leggero eccesso di paranitrofenilidrazina, disciolta in acido acetico al 30% (per ogni gr. 0.1 di acetone occorrono circa gr. 0.3 di paranitrofenilidrazina disciolti in cm.^{3} 5-6 di acido acetico al 30%). Dopo di aver lasciato a riposo per circa un'ora si raccoglie l'ammasso cristallino di fenilidrazone formatosi sopra un crogiolo di Gooch tarato, si lava con un po' di alcool al 20%, si essicca a 105° e si pesa. Moltiplicando il fenilidrazone trovato per il fattore 3.005 si ricava la quantità in peso di chetoni, espressa in dimetilchetone (acetone) contenuta in 100 cm.^{3} di campione, e dividendo il valore trovato per la densità dell'acetone (0.8) la quantità in volume. Moltiplicando invece il fenilidrazone trovato per il fattore 3.478 si ricava la quantità in peso di chetoni, espressi in metiletilchetone (olio di acetone) contenuta in 100 cm.^{3} di campione, e dividendo il valore trovato per 0.84 (densità media dell'olio di acetone) la quantità in volume.

2. *Metodo volumetrico.* – Consiste nel far reagire i chetoni, con un eccesso di soluzione titolata di iodio, e nel dosare lo iodio non assorbito.

Reattivi. – Per eseguire la determinazione dei chetoni per via volumetrica occorrono le seguenti soluzioni:

a) Soluzione titolata di iposolfito sodico. – Si ottiene questa soluzione circa decinormale disciogliendo gr. 25 di iposolfito puro, cristallizzato, in acqua distillata, e portando il volume della soluzione ad 1 litro. Il titolo di questa soluzione, rispetto allo iodio, si stabilisce con le norme indicate a pag. 98 del Vol. I.

b) Soluzione di ioduro potassico. – Si disciolgono gr. 125 di ioduro potassico purissimo in acqua distillata e si porta il volume della soluzione a ½ litro; d'altra parte si disciolgono gr. 100 di idrato sodico in acqua distillata, si diluisce a ½ litro, e si riuniscono le due soluzioni.

c) Soluzione di acido solforico. – Si prepara, pesando 150 gr. di acido solforico concentrato e portando ad 1 litro; 20 cm.^{3} di questa soluzione devono rendere acida una miscela di 20 cm.^{3} di soluzione alcalina di ioduro potassico, e 10 cm.^{3} della soluzione di ipoclorito *e*).

d) Salda d'amido. (V. in questo Vol. II, Cap. Sostanze grasse a Numero del Iodio).

e) Soluzione titolata di ipoclorito sodico. – Si spappolano in una capsula, 100 gr. di ipoclorito di calcio (al 35% di cloro) con 400 cm.^{3} di acqua, indi si disciolgono a parte gr. 120 di carbonato sodico cristallizzato in 400 cm.^{3} di acqua bollente, e si versa la soluzione bollente sull'ipoclorito. Dopo raffreddamento si filtra e si porta il volume del liquido filtrato ad 1 litro. Alla soluzione così ottenuta si aggiungono 25 cm.^{3} di soluzione di idrato sodico al 25%.

Per procedere alla titolazione di questa soluzione si pongono in una bottiglia da ½ litro, a tappo smerigliato, 100 cm.^{2} di acqua distillata, 20 cm.^{3} della soluzione alcalina di ioduro potassico, (*b*) ed agitando continuamente, si aggiungono 10 cm.^{3} della soluzione di ipoclorito (*e*). Si chiude la bottiglia, si agita per qualche istante, indi si aggiungono 20 cm.^{3} della soluzione solforica (*c*) e si titola colla soluzione di iposolfito (*a*) lo iodio liberatosi. Si stabilisce a questo modo la quantità di iodio che viene liberata, in quelle condizioni, da 10 cm.^{3} di soluzione di ipoclorito.

Modo di operare. – Si introducono in una bottiglia da ½ litro, a tappo smerigliato, 100 cm.^{3} di acqua distillata, 2 cm.^{3} esatti dell'alcool distillato in esame, 20 cm.^{3} di soluzione alcalina di ioduro potassico, ed agitando, si aggiungono 10 cm.^{3} esatti della soluzione di ipoclorito. Chiusa la bottiglia, si agita per qualche istante, indi si aggiungono 20 cm.^{3} della soluzione di acido solforico, e si titola l'eccesso di iodio non assorbito, mediante la soluzione di iposolfito.

Ora, se si toglie dalla quantità di iodio che viene liberata da 10 cm.^{3} di soluzione di ipoclorito, la quantità di iodio rimasta, nella esecuzione del saggio, non assorbita, si potrà calcolare la quantità di iodio I che ha reagito coi chetoni contenuti nell'alcool per formare iodoformio; e da questa si può dedurre la quantità X in peso di chetoni, espressi in dimetilchetone, contenuti in 100 cm.^{3} di alcool colla formula:

$$X = \frac{58 + I}{761.5} \times 50$$

Per avere la quantità in volume si divide il valore trovato per la densità dell'acetone (0.8). Se si vogliono riferire i risultati a metiletilchetone, si sostituisce nella formula al peso molecolare del dimetilchetone (58) il peso molecolare del metiletilchetone (72), e dividendo per 0.84 (peso specifico medio dell'olio di acetone) si ottiene la quantità in volume.

ESEMPIO: Nella titolazione della soluzione di iposolfito e di ipoclorito si ebbero i seguenti risultati: 1 cm.^{3} di soluzione di iposolfito corrisponde a gr. 0.0255 di iodio; 10 cm.^{3} di soluzione di ipoclorito liberano gr. 0.3939 di iodio.

Nell'esecuzione del saggio sopra 2 cm.^{3} di spirito, si è constatato che l'eccesso di iodio non assorbito equivale a gr. 0.1657. La quantità di iodio combinatasi coi chetoni corrisponde quindi a gr. 0.3939–0.1657=gr. 0.2282. La quantità in peso di chetoni, espressa in dimetilchetone, contenuta in 100 cm.^{3} di spirito è data dalla formula:

$$X = \frac{58 \times 0.2282}{761.5} \times 50 = 0.85$$

di dimetilchetone in 100 cm.^{3} di spirito, che equivalgono a cm.^{3} 1.05.

3. Ricerca e determinazione dei chetoni in presenza di aldeidi. – *A*) RICERCA QUALITATIVA. – Si diluisce opportunamente una certa quantità dell'alcool distillato in modo da ottenere circa 50 cm.³ di alcool a 50° circa, si aggiungono 10 cm.³ di soluzione di idrato sodico al 10% e si fa bollire con refrigerante a ricadere per 15 minuti. Trascorso questo tempo si lascia raffreddare un poco, e si distilla raccogliendo circa 30–40 cm.³ di distillato. Si diluisce il distillato a 50 cm.³, vi si aggiungono cm.³ 0.5 di acido fosforico sciropposo e cm.³ 0.5 di anilina incolora, e si riscalda all'ebollizione con refrigerante a ricadere per ½ ora circa. Con questi trattamenti si distruggono o si fissano le aldeidi contenute nell'alcool in esame. Dopo di aver lasciato raffreddare alquanto, si distilla lentamente, e si raccolgono separatamente due porzioni di distillato, da 5 cm.³ ciascuna, e sopra queste due porzioni si fa la ricerca dei chetoni con uno dei metodi sopra indicati (V. a pag. 295). Se i chetoni sono presenti in proporzione di non semplici tracce, le reazioni dovranno riuscire positive in entrambe le porzioni di distillato.

B) DETERMINAZIONE QUANTITATIVA. – Si prelevano 25 cm.³ esatti dell'alcool distillato, si pongono in un palloncino, si aggiungono circa 30 cm.³ di acqua, cm.³ 0.5 di acido fosforico sciropposo, cm.³ 0.5 di anilina e si fa bollire a ricadere per ½ ora. Dopo raffreddamento si distilla la massima parte del liquido, raccogliendo il distillato in un palloncino tarato da 50 cm.³. Si porta a volume con acqua, e si procede alla determinazione dei chetoni (V. al n. 2) impiegando 20 cm.³ del distillato se si vuol fare la determinazione gravimetrica, 4 cm.³ se si vuol fare la determinazione volumetrica.

4. Ricerca e determinazione dell'alcool metilico. – *A*) RICERCA QUALITATIVA. – *a*) Si distillano lentamente 25 cm.³ dell'alcool in esame e si raccolgono i primi 3-4 cm.³ di distillato, che si pongono in un matraccino conico, si diluiscono con 25 cm.³ di acqua, vi si aggiungono 15-20 gocce di acido solforico diluito, 3-4 cm.³ di soluzione di acido cromico al 1% e si sottopone a nuova distillazione. Eliminati i primi 5-6 cm.³ di distillato, si raccolgono i 10 cm.³ che distillano successivamente, si trattano con 1 cm.³ di soluzione di cloridrato di fenilidrazina al 4%, 0.5 cm.³ di soluzione di cloruro ferrico al 4% e 2-3 cm.³ di acido cloridrico concentrato. In presenza di aldeide formica, prodottasi per ossidazione dell'alcool metilico, si osserva una bella colorazione rossa-cremisi.

b) Seguendo le norme indicate più sotto in *B*) si ossida una piccola quantità dell'alcool in esame, che naturalmente non dovrà contenere aldeide formica, con permanganato potassico in presenza di acido solforico, si distrugge l'eccesso di permanganato con acido os-

salico e si constata la formazione di aldeide formica col reattivo di Schiff. Se dopo 5-6 ore di riposo la soluzione ha assunta una colorazione violacea, tendente all'azzurro, si deve concludere per la presenza di alcool metilico.

Qualora l'alcool in esame contenesse essenze, profumi, sostanze aromatizzanti, ecc., prima di procedere alla ricerca dell'alcool metilico occorre eliminare dette sostanze col metodo indicato a pag. 304.

A proposito della ricerca dell'alcool metilico occorre notare che, negli alcool provenienti dalla distillazione delle vinacce o da varie specie di frutta, è contenuta di solito una piccola quantità di alcool metilico, sufficiente spesso a dare le reazioni sopraindicate. Perciò la presenza di piccole quantità di alcool metilico non basta da sola a far concludere con sicurezza che uno spirito provenga da spirito denaturato.

B) Determinazione quantitativa – (colorimetrica). – Il metodo consiste nell'ossidare con permanganato potassico, in presenza di acido solforico, l'alcool metilico in aldeide formica, e nell'aggiungere alla soluzione una determinata quantità di reattivo di Schiff che assume una colorazione azzurro-violacea più o meno intensa a seconda della quantità di aldeide formica e quindi di alcool metilico presente, e nel confrontare la colorazione ottenuta con quelle che nelle stesse condizioni dànno delle soluzioni a noto contenuto di alcool metilico.

Reattivi. – 1. Reattivo di Schiff. – Si disciolgono gr. 1 di fucsina in un litro d'acqua, si aggiungono 8-10 gr. di bisolfito secco disciolti in 20-30 cm.^{3} di acqua, ed a poco a poco ed agitando, si acidifica con 20 cm.^{3} di acido cloridrico di D = 1.19. Dopo conveniente riposo all'oscuro in recipiente ben chiuso, la soluzione diventa perfettamente incolora, e può essere usata per il saggio. Il reattivo sarà tanto più sensibile quanto minore sarà la quantità di bisolfito aggiunta per ottenere la decolorazione della fucsina.

2. Soluzione di permanganato potassico al 1%.

3. Soluzione di acido ossalico al 8%.

4. Soluzione di acido solforico, preparata aggiungendo ad 80 cm.^{3} di acqua distillata 20 cm.^{3} di acido solforico concentrato.

5. Soluzioni-tipo. Queste soluzioni servono per il confronto colorimetrico. Per facilitare l'esecuzione del saggio è molto utile prepararsi, una volta tanto, una serie di soluzioni-tipo, che, nelle condizioni dell'esperienza, corrispondano rispettivamente ad un contenuto in alcool metilico, in volume, del 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2%.

Per preparare queste soluzioni si pone in un palloncino tarato da 200 cm.^{3} una quantità di alcool metilico puro, corrispondente esattamente a 2 cm.^{3} di alcool metilico anidro, ed una quantità di alcool etilico puro, esente da alcool metilico, corrispondente a 16 cm.^{3} di

alcool etilico anidro, e si porta a volume con acqua (soluzione *a*). 1 cm.^{3} di questa soluzione contiene cm.^{3} 0.01 di alcool metilico anidro. In un altro pallone tarato da 1 litro si pone una quantità di alcool etilico puro, esente da alcool metilico, corrispondente a cm.^{3} 90 di alcool etilico anidro e si porta a volume con acqua (soluzione *b*).

Per preparare infine ciascuna soluzione-tipo si introducono in 6 palloncini tarati da 100 cm.^{3} rispettivamente: cm.^{3} 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20 della soluzione *a* e si porta a volume con la soluzione *b*. Si hanno così sei soluzioni della gradazione alcoolica totale di 9° (la più conveniente per l'esecuzione del saggio) contenenti rispettivamente il 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2% di alcool metilico, le quali, tenendo conto della diluizione 1 : 10 a cui verrà sottoposto il liquido da esaminare, corrispondono ad un contenuto in alcool metilico del 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2%. Queste soluzioni saranno contraddistinte coi numeri 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

Apparecchi. – Per fare la valutazione colorimetrica possono servire, benchè non siano indispensabili, i comuni dispositivi per le determinazioni colorimetriche. La reazione cromatica è bene che venga fatta in tubi a tappo smerigliato della capacità di 20–25 cm.^{3} e del diametro di cm.^{3} 1.5 circa, tutti perfettamente dello stesso calibro (Vedi determinazione colorimetrica del carbonio negli acciai, Vol I, pag. 347).

Modo di operare. – Si prelevano 10 cm.^{3} del liquido distillato, (Vedi pag. 294) di cui si conosce la gradazione alcoolica, che non deve essere superiore a 90° (1), si pongono in un palloncino tarato da 100 cm.^{3}, si aggiunge una quantità di alcool etilico puro, esente da alcool metilico, tale che quando il liquido sia diluito a 100 cm.^{3} venga a contenere esattamente 9 cm.^{3} di alcoli totali (Vedi avanti l'esempio), e si porta a volume con acqua.

Si preleva 1 cm.^{3} della soluzione così preparata, e contemporaneamente 1 cm.^{3} di ciascuna delle soluzioni-tipo, e si pongono in altrettanti tubi a tappo smerigliato. In ciascun tubo si pongono poi 5 cm.^{3} della soluzione di permanganato, 1 cm.^{3} della soluzione d'acido solforico e si agita. Dopo due minuti circa, si aggiunge in ciascun tubo 1 cm.^{3} della soluzione di acido ossalico e si agita. Si sviluppa anidride carbonica, e la soluzione assume colorazione giallastra. Si aggiunge ancora 1 cm.^{3} della soluzione d'acido solforico, e, allorchè il liquido è diventato incoloro, 5 cm.^{3} del reattivo di Schiff e si agita di nuovo. Dopo 15-20 minuti incomincia a manifestarsi una colorazione violacea dovuta alla reazione dell'aldeide formica e dell'aldeide acetica sul reat-

(1) Se lo spirito in esame ha gradazione superiore a 90° occorre diluirlo, tenendo poi conto della diluizione nei calcoli.

tivo di Schiff, ma dopo 5-6 ore la colorazione dovuta all'aldeide acetica scompare, e permane stabile per parecchio tempo la colorazione azzurrognola dovuta all'aldeide formica, perciò, dopo questo tempo, si può eseguire il confronto colorimetrico. Si accosta il tubo contenente il liquido in esame ai due tubi contenenti le soluzioni-tipo che hanno dato l'intensità di colorazione più vicina a quella del liquido in esame e si valuta il suo contenuto in alcool metilico.

Se l'intensità della colorazione data dal liquido in esame è più forte di quella data dal tipo N. 6 (che corrisponde al 2% di alcool metilico) si ripete il saggio prelevando 2 soli cm.^{3} dello spirito in esame, che si portano a 100 cm.^{3}, previa aggiunta della quantità di alcool etilico necessaria per portare il contenuto in alcoli a 9°. Il valore ottenuto nell'osservazione colorimetrica va moltiplicato per 5.

Se la quantità di alcool metilico presente nel campione è tanto esigua (inferiore a 0.25%) da ottenersi una colorazione cromatica meno intensa di quella data dalla soluzione-tipo N. 1, si prelevano 100 cm.^{3} di campione che si distillano con una piccola colonna deflemmatrice, raccogliendo i primi 50 cm.^{3} esatti di distillato, sul quale si fa il saggio cromatico. Nella valutazione occorre tener conto della concentrazione eseguita.

ESEMPIO: Il liquido in esame ha una gradazione alcoolica di 50°. Se ne prelevano 10 cm.^{3} (contenenti 5 cm.^{3} di alcool anidro) si pongono in un palloncino da 100 cm.^{3}, si aggiungono cm.^{3} 4.2 di alcool etilico a 95° (corrispondenti a cm.^{3} 4 di alcool etilico anidro) per portare la ricchezza alcoolica totale a 9°, e si porta a volume. Sopra 1 cm.^{3} della soluzione si fa, contemporaneamente alle soluzioni-tipo, la reazione cromatica. Dopo circa 15 ore si osserva che l'intensità di colorazione del liquido in esame è simile a quella data dalla soluzione tipo N. 2 (che corrisponde al 0.5% di alcool metilico). Si deve concludere che nel campione in esame l'alcool metilico è presente nella proporzione di cm.^{3} 0.5 per 100 cm.^{3} di liquido.

Quando si volesse riferire il contenuto in alcool metilico a 100 cm.^{3} di alcool anidro, per evitare calcoli è preferibile prelevare senz'altro una quantità dello spirito distillato che contenga esattamente 9 cm.^{3} di alcool, introdurla in un palloncino da 100 cm.^{3}, portare a volume con acqua distillata e sopra 1 cm.^{3} del liquido così preparato eseguire il saggio colorimetrico.

ESEMPIO: Se il distillato dello spirito in esame ha una ricchezza alcoolica di 41°,71, se ne preleveranno cm.^{3} 21.58 (corrispondenti a 9 cm.^{3} di alcool anidro) e si portano a 100 cm.^{3} con acqua. Sopra 1 cm.^{3} del liquido così ottenuto si fa il saggio di confronto con le solite soluzioni-tipo.

La colorazione ottenuta è paragonabile con quella data dal tipo N. 2 (contenente cm.^{3} 0.05 di alcool metilico %); vorrà dire che in 9 cm.^{3} di alcool anidro vi sono cm.^{3} 0.05 di alcool metilico. Con una semplice proporzione si riportano poi i valori trovati a 100 cm.^{3} di alcool anidro.

Il metodo colorimetrico per la determinazione dell'alcool metilico negli spiriti è molto sollecito, e, seguendo fedelmente le norme indicate, anche molto esatto. Esso si presta bene specialmente quando l'alcool metilico è presente in piccole quantità (fino al 5–6%). Quando invece l'alcool metilico si trovi presente in maggiore proporzione si ricorrerà di preferenza al metodo gravimetrico (Vedi a pag. 304).

5. Ricerca del benzolo e suoi omologhi. – Il metodo è basato sulla trasformazione del benzolo e suoi omologhi nei rispettivi nitroderivati, successiva riduzione ad aminoderivati, diazotazione e copulazione con α naftolo.

Si diluiscono 50-100 cm.^{3} dell'alcool distillato in esame con acqua, in modo da portarne la gradazione alcoolica a circa 25°, si aggiunge un po' di acido solforico diluito, e si distilla cautamente con un piccolo refrigerante asciutto, raccogliendo le prime 2-3 gocce di distillato, che si fanno cadere sopra 5 cm.^{3} di solfuro di carbonio contenuti in un piccolo imbuto separatore. Si aggiungono 4-5 cm.^{3} di soluzione di carbonato sodico al 10%, si agita, si lasciano separare i due strati e si raccoglie l'inferiore, costituito dal solfuro di carbonio contenente in soluzione gli idrocarburi aromatici, in un secondo separatore; lo si lava con pochi cm.^{3} d'acqua distillata, e lo si raccoglie in un piccolo matraccio conico, facendo attenzione che non vi cada pure qualche goccia d'acqua.

Indi, a goccia a goccia, si aggiungono 2 cm.^{3} di miscuglio nitrico-solforico preparato mescolando 1 cm.^{3} di acido nitrico fumante con 10 cm.^{3} di acido solforico concentrato, e si agita per 5 minuti. Si decanta poi la maggior parte del solfuro di carbonio e si versano sul miscuglio acido rimanente, in una sola volta, 10 cm.^{3} di acqua; il che produce un elevamento di temperatura sufficiente a volatilizzare il solfuro di carbonio eventualmente rimasto. In quanto al solfuro di carbonio decantato, lo si pone in una capsula con 10 cm.^{3} d'acqua, e si evapora a bagno maria; scacciato il solfuro di carbonio, si portano in un imbuto a rubinetto ambedue i liquidi acquosi, cioè tanto quello del matraccino quanto quello della capsula, e si estrae con 10 cm.^{3} d'etere. Tolto il liquido acquoso, si lava l'etere dapprima con pochi cm.^{3} di acqua alcalinizzata con carbonato sodico, poi per un paio di volte con poche gocce di acqua, lo si versa in una capsulina e lo si fa evaporare a dolce calore. Al residuo si aggiungono 20 cm.^{3} d'acqua acidulata con acido cloridrico, poi una goccia di cloruro platinico e gr. 0.2-0.3 di polvere di zinco, in modo da far durare per circa 10 minuti lo svolgimento d'idrogeno.

Cessato questo, si filtra, si raffredda a circa 15°, ed al liquido, che deve essere acido, si aggiungono 5–10 gocce d'una soluzione acquosa di nitrito sodico al 10%; si neutralizza l'acido con carbonato sodico,

raffreddando, ed al liquido torbido per la presenza di carbonato di zinco, si aggiungono una o due gocce di una soluzione alcalina di α-naftolo (α-naftolo gr. 0,1; acqua cm.^{3} 100; soda caustica di p. sp. 1.35, cm.^{3} 5). Se nell'alcool esisteva benzolo o suoi omologhi, si ottiene una colorazione rosso-aranciata, dovuta ad un azocolorante che si forma dall'α-naftolo e dal diazocomposto dell'anilina o basi analoghe.

7. Ricerca e determinazione dell'alcool metilico.

L'alcool metilico, oltre a trovarsi presente negli spiriti provenienti da spiriti denaturati, nel qual caso si è già indicato il metodo da seguirsi per ricercarlo e determinarlo (V. pag. 299), si può trovare anche in quantità più rilevanti specialmente nelle bevande alcooliche, liquori, ecc., se aggiunto per frode in sostituzione dell'alcool etilico. Per la sua ricerca e determinazione in quest'ultimo caso è necessario eliminare anzitutto le sostanze estranee fisse o volatili.

Per eliminare le sostanze fisse si distillano 100 cm.^{3} di campione raccogliendo esattamente 100 cm.^{3} di distillato. Per eliminare poi dal distillato le sostanze volatili, se ne prelevano 50 cm.^{3} che si pongono in un imbuto separatore, si diluiscono con 100–150 cm.^{3} di acqua satura di cloruro sodico, si aggiungono 50 cm.^{3} di ligroina o di etere di petrolio e si sbatte per 5 minuti. Dopo conveniente riposo si separa lo strato inferiore, raccogliendolo in un pallone a distillazione, si lava lo strato di ligroina o di etere di petrolio con 25 cm.^{3} di acqua salata, si separa di nuovo lo strato inferiore, e si distillano le due soluzioni acquose riunite con una piccola colonna deflemmatrice, raccogliendo i primi 100 cm.^{3} di distillato in palloncino tarato. Sul distillato, di cui si determina la gradazione alcoolica in volume ed in grammi per 100 cm.^{3}, si procede alla ricerca e determinazione dell'alcool metilico.

1. Ricerca qualitativa. – Si fa coi metodi indicati per la ricerca dei denaturanti (V. pag. 299).

2. Determinazione quantitativa. – 1. Metodo colorimetrico. – È specialmente indicato in presenza di piccole quantità di alcool metilico (fino al 5-6%). Si pongono 20 cm.^{3} del distillato (corrispondenti a 10 cm.^{3} dello spirito primitivo) in un palloncino tarato da 100 cm.^{3}, si aggiunge una quantità di alcool etilico, esente da metilico, tale che quando il liquido sia diluito a 100 cm.^{3} venga a contenere esattamente 9 cm.^{3} di alcoli totali e si porta a volume. Sopra 1 cm.^{3} della soluzione alcoolica così ottenuta si compie la determinazione colorimetrica dell'alcool metilico seguendo le norme indicate a pag. 300.

2. Metodo gravimetrico. – Il metodo si basa sul fatto che per azione di un eccesso di soluzione di bicromato potassico ed acido sol-

forico, l'alcool metilico viene completamente ossidato e trasformato in acqua ed anidride carbonica, mentre l'alcool etilico viene ossidato solo ad acido acetico. Pesando l'anidride carbonica che si forma nella reazione, si può dedurre la quantità di alcool metilico presente.

Apparecchi. – Si usa un dispositivo simile a quello descritto per la determinazione del carbonio nel ferro, col metodo di Corleis (Vedi Vol. I, pag. 335), che comprende:

1. Un pallone della capacità di 700-800 cm.^{3}, dove si compie l'ossidazione, chiuso a smeriglio da un refrigerante a ricadere e munito di due tubi adduttori che permettono di far passare nel pallone una corrente di aria (V. fig. 19 a pag. 338 del Vol. I.).

2. Un tubo ad U ripieno di calce sodata per depurare l'aria che si immette nell'apparecchio.

3. Un tubo di Péligot ad acido solforico, ed un tubo ad U a cloruro di calcio, per essiccare l'anidride carbonica che si libera dal pallone.

4. Due tubi ad U contenenti calce sodata nella branca rivolta verso il pallone e cloruro di calcio nella branca opposta (oppure le comuni bolle di Geissler che si usano per l'analisi elementare), per assorbire l'anidride carbonica che si libera nella reazione.

5. Un tubo ad U contenente in una branca cloruro di calcio e nell'altra calce sodata, per proteggere gli apparecchi ad assorbimento dell'anidride carbonica dell'atmosfera e dall'umidità dell'aspiratore.

Reattivi. – Una soluzione di bicromato potassico ed acido solforico che si prepara disciogliendo gr. 30 di bicromato potassico purissimo, esente di sostanze organiche, in 500 cm.^{3} di acqua e 50 cm.^{3} di acido solforico concentrato (1). La soluzione dev'essere bollita per ¼ d'ora per distruggere le sostanze organiche eventualmente presenti.

Modo di operare. – Si fa passare anzitutto attraverso al pallone, al refrigerante ed ai tubi essiccatori una corrente di aria depurata, per spostarne l'anidride carbonica, indi si pesano i tubi ad assorbimento e si inseriscono nell'apparecchio.

Si diluisce poi opportunamente l'alcool in esame in modo che in 100 cm.^{3} di liquido non siano contenuti più di 12 gr. di alcoli totali, e non più di 4 gr. di alcool metilico, e si introducono nel pallone, per mezzo dell'imbuto unito al refrigerante, 25 cm.^{3} esatti dell'alcool così diluito. Si lava l'imbuto con un po' di acqua, si introducono 500 cm.^{3} della soluzione cromica, raffreddata a 5° circa, si chiude l'imbuto, si agita, e si lascia a riposo almeno per 4 ore.

Trascorso questo tempo si inserisce un aspiratore, si fa scorrere acqua nel refrigerante, e si riscalda il pallone molto cautamente fino

(1) Si accerterà la purezza dei reattivi mediante una prova in bianco.

all'ebollizione, continuando a far bollire per 1 ora circa. Indi si spegne la fiamma, si fa passare attraverso all'apparecchio per ¼ d'ora circa una corrente d'aria piuttosto forte per spostare completamente l'anidride carbonica, ed in fine si pesano i tubi ad assorbimento. Moltiplicando l'anidride carbonica trovata per il fattore 0.727 si ottiene la quantità in peso di alcool metilico contenuta nei 25 cm.³ di liquido usati, e dividendo il valore ottenuto per il peso specifico dell'alcool metilico (0.7964), la quantità in volume.

Per riferire i risultati allo spirito in esame occorre tener calcolo della diluizione avvenuta nella eliminazione delle sostanze volatili e della diluizione fatta successivamente.

ESEMPIO: Uno spirito, proveniente dalla distillazione di un liquore, dopo eliminazione delle sostanze volatili (dopo cioè di aver subìta una diluizione 1 : 2) contiene gr. 23.58 di alcoli totali in 100 cm.³. Per mettersi nelle condizioni volute dall'esperienza, per fare in modo cioè, che in 100 cm.³ di liquido non siano contenuti più di gr. 12 di alcoli totali, si prelevano 50 cm.³ di liquido e si portano con acqua a 100 cm.³. Sopra 25 cm.³ della soluzione alcoolica così diluita si compie la determinazione: Anidride carbonica trovata = gr. 0.7001. Da questo dato si deduce:

Alcool metilico contenuto nei 25 cm.³ di liquido usati: $(0.7001 \times 0.727) =$ gr. 0.5089.

Alcool metilico contenuto in 100 cm.³ del liquido usato: $(0.5089 \times 4) =$ gr. 2.035.

Alcool metilico contenuto nel liquido da cui si eliminarono le sostanze volatili, tenendo conto della diluizione subìta: $(2.035 \times 2) =$ gr. 4.07.

Alcool metilico contenuto nello spirito primitivo, tenendo conto della diluizione fatta nella eliminazione delle sostanze volatili: $(4.07 \times 2) =$ gr. 8.14.

Alcool metilico %, in volume, contenuto nel campione: $(8.14 : 0.7964) = 10.22$.

A proposito di questo metodo per la determinazione dell'alcool metilico in presenza di alcool etilico, che è fra i più esatti proposti, è da osservarsi che una piccolissima quantità di anidride carbonica si forma anche nell'ossidazione dell'alcool etilico, e praticamente si è constatato, che nelle condizioni dell'esperienza, si formano gr. 0.01 di anidride carbonica per ogni grammo di alcool etilico presente. L'errore che ne deriva è molto piccolo, ma in determinazioni rigorose è necessario tenerne conto e dedurre quindi dalla quantità di anidride carbonica totale la quantità di anidride carbonica formatasi a spese dell'alcool etilico contenuto nella soluzione. Siccome la quantità dei due alcoli presenti si può calcolare con sufficiente esattezza colle comuni tavole che servono per la determinazione dell'alcool etilico per mezzo della densità delle sue soluzioni, si potrà introdurre la correzione dovuta alla presenza di alcool etilico usando la seguente formula:

$$x = \frac{C - 0.01\,A}{1.365}$$

dove A è la quantità totale di alcoli espressa in grammi, contenuta nella parte aliquota usata per la determinazione, C la quantità di anidride carbonica trovata, x l'alcool metilico in grammi presente nei 25 cm.³ di liquido usati.

È da tenersi presente ancora che anche altre sostanze, che spesso accompagnano l'alcool etilico, come p. es. alcuni alcoli superiori, l'acetone, i chetoni superiori, alcune essenze, ecc., vengono ossidate dal miscuglio cromico con formazione di anidride carbonica. Queste sostanze però vengono pressochè totalmente eliminate con il procedimento sopra indicato.

PARTE SPECIALE

SPIRITI INDUSTRIALI

Come già si è accennato, gli spiriti industriali possono essere greggi, rettificati o denaturati.

Gli alcoli greggi sono liquidi incolori o giallognoli, spesso leggermente torbidi, ordinariamente alquanto acidi, di odore e sapore più o meno sgradevoli. Gli alcoli rettificati al contrario sono limpidi e incolori, con odore e sapore di alcool etilico, neutri o quasi neutri, e diluiti con acqua, non intorbidano. In quanto agli alcoli denaturati, essi sono di solito giallognoli, ovvero colorati se al denaturante è stata aggiunta anche una sostanza colorante; l'odore e il gusto sono caratterizzati dalla presenza dei denaturanti.

L'analisi completa degli spiriti industriali si fa coi metodi generali già descritti, avvertendo che, per solito, è inutile la determinazione dell'estratto e delle ceneri, e che la determinazione del peso specifico può farsi anche sul prodotto tal quale, senza distillarlo.

Ricerca sommaria delle impurità in genere. – I saggi descritti ai metodi generali per la ricerca delle impurezze essendo di solito lunghi e delicati, ed occorrendo talvolta avere qualche indizio sommario sulla purezza di un alcool, si può ricorrere come prove preliminari ai saggi qualitativi seguenti:

1. Il saggio di Liebig con la potassa, già descritto indietro a proposito della ricerca delle aldeidi (V. pag. 284).

2. Il saggio coll'acido solforico, eseguito senza previa eliminazione delle aldeidi. Si mescolano in un ampio tubo d'assaggio 10 cm.^{3} dell'alcool da saggiare con 10 cm.^{3} di acido solforico concentrato purissimo, e si scalda, per qualche tempo in bagno a 120°: se l'alcool è impuro, il liquido imbrunisce. In questa reazione le aldeidi danno una colorazione assai più intensa che gli alcoli superiori.

3. Il saggio col permanganato. Per eseguire questa prova, a 50 cm.^{3} dell'alcool in esame si aggiungono 10 cm.^{3} di soluzione di permanganato potassico al 0.2 per mille, e si osserva dopo quanto tempo, alla temperatura di circa 18°, il liquido è quasi decolorato, o meglio ha assunto un color salmone pallido. L'alcool purissimo impiega a tal uopo circa 3/4 d'ora, mentre gli alcoli impuri impiegano un tempo assai minore, e talora pochi secondi.

*
* *

Gli *Alcoli greggi* sono caratterizzati, oltre che dal cattivo gusto, da una notevole quantità d'impurezze volatili e sopratutto di aldeidi nelle frazioni più volatili (prodotti di testa), di alcoli superiori nelle meno volatili (prodotti di coda).

Con la rettificazione queste impurezze vengono quasi completamente eliminate, dimodochè, mentre negli spiriti rettificati di qualità passabile il coefficiente d'impurità si aggira intorno a 40 mgr., in quelli bene rettificati, che contengono dal 95 al 97% di alcool in volume, il coefficiente d'impurità non raggiunge i 10 mgr. Questi spiriti non contengono generalmente nè aldeidi nè alcoli superiori, ma l'esiguo coefficiente d'impurità accennato è costituito, per lo più, da acidi ed eteri.

TABELLA XXVI

Esempi di analisi di spiriti industriali.

QUALITÀ	Alcool in volume %	IMPUREZZE VOLATILI mgr. in 100 cm.³ di alcool anidro					Coefficiente d'impurità	AUTORE
		Acidi	Eteri	Aldeidi	Furfurolo	Alcoli superiori		
Alcool rettificato . .	95.6	2.5	3.6	0.1	—	2.9	9.1	Girard e Cuniasse
Alcool d'industria di buona qualità . . .	—	2.5	1.8	—	—	—	4.3	Rocques
Alcool fino d'industria	96.5	1.8	2.4	—	—	—	4.2	Royal Comm. on Whiskey and other potable spirits
Alcool rettificato . .	95.8	1.5	2.5	—	—	2	6	Lab. Chim. Centr. Dogane
Alcool rettificato di qualità passabile . . .	94.2	5	18.6	11.5	—	7.3	42.4	Girard e Cuniasse
Alcool d'industria male rettificato	93	15	55	20	1.2	70	161.2	Lab. Chim. Centr. Dogane

OLII AMILICI

Si comprendono sotto questo nome un gruppo di sostanze che si originano nelle fermentazioni secondarie che accompagnano quella alcoolica, e che si ottengono nella rettificazione dello spirito greggio.

Essi costituiscono dei liquidi incolori sino a giallo-bruni, con odore talora ingrato ed irritante. Il loro peso specifico si aggira intorno a 0.83 a 15° C. ed il punto di ebollizione, trattandosi di una miscela di vari corpi, varia da 80° a 160° C., ottenendosi però un massimo di prodotto di distillazione attorno a 130°. I principali componenti sono

alcoli superiori della serie grassa e principalmente l'alcool amilico, l'iso-butilico ed il propilico normale. Questi olii non si mescolano con l'acqua.

Una determinazione che occorre spesso di compiere negli olii amilici è quella del contenuto in alcool.

Determinazione dell'alcool etilico negli olii amilici. – Si fa con uno dei seguenti metodi:

a) Cm.^{3} 50 dell'olio si agitano vivamente ed a lungo con circa 150 cm.^{3} di una soluzione acquosa al 20% di sale comune. Si lascia riposare sino a separazione dei due strati, e si toglie quello sottostante acquoso che si raccoglie in un matraccio. Quindi si agita nuovamente lo strato oleoso con altri 50 cm.^{3} della soluzione salata e, dopo conveniente riposo, si riunisce questo liquido acquoso a quello del primo trattamento e si distilla il liquido totale ottenuto raccogliendo 100 cm.^{3} di distillato. Di questo distillato si calcola il contenuto in alcool deducendolo dal suo peso specifico a 15° C. La quantità di alcool trovata, moltiplicata per 2 darà la quantità di alcool presente in 100 cm.^{3} del prodotto esaminato.

b) Si pesano 50 grammi dell'olio e si versano entro un imbuto separatore graduato di forma cilindrica, della capacità di circa 300 cm.^{3}, lavando con circa 50 cm.^{3} di acqua il recipiente col quale si è fatta la pesata. Quindi si aggiungono 100 cm.^{3} di acqua, e 30 cm.^{3} di cumolo (isopropilbenzolo) (punto di ebollizione 165°–168° C., e peso specifico 0.884–0.890 a 15° C.) e si agita vivamente per 3 minuti. Si lasciano separare i due strati e quindi si raccoglie lo strato acquoso sottostante in un matraccio secco e tarato di circa 300 cm.^{3} di capacità. Il liquido rimasto nell'imbuto viene di nuovo agitato vivamente con 20 cm.^{3} di acqua, e si riunisce questo liquido acquoso a quello già raccolto nel matraccio. Questa operazione si ripete per altre due volte, usando ogni volta 20 cm.^{3} di acqua. Si pesa allora il matraccio per conoscere il peso del liquido acquoso così riunito, del quale infine, dopo averlo filtrato attraverso filtro asciutto, si determina il contenuto in alcool in peso deducendolo dal suo peso specifico a 15°. Dalla quantità di alcool trovata in questo liquido si calcola poi quella relativa a 100 gr. dell'olio amilico saggiato.

ESEMPIO: Il liquido acquoso ottenuto da 50 gr. di olio amilico pesava gr. 210, e conteneva in relazione al suo peso specifico 1.6% di alcool in peso. Perciò nei 210 gr. di liquido acquoso sono contenuti $210 \times 1.6 = 3.36$ gr. di alcool, e quindi 100 gr. dell'olio amilico contengono gr. 6.72 di alcool.

ACQUAVITE

L'acquavite è il prodotto che si ottiene dalla distillazione delle vinaccie e del vino, in modo che lo spirito distillato abbia una gradazione da poter essere usato come commestibile e cioè intorno a 50°.

L'analisi dell'acquavite comprende in generale le varie determinazioni che si compiono sugli spiriti (V. Metodi generali). In particolare, occorre talora procedere alla ricerca di alcune sostanze vegetali con sapore acre e caldo quali ad esempio le diverse specie di pepe, il zenzero, la senape, ecc., che si sogliono aggiungere alle acquaviti diluite (talora sotto 30°) onde impartire loro un apparente sapore alcoolico superiore a quello reale. Il riconoscimento di queste sostanze si fa con lo stesso procedimento indicato ad aceto (Ricerca delle sostanze acri, pag. 253) adoperando 200–400 cm.³ di acquavite.

* * *

La *composizione dell'acquavite* rispetto il *coefficiente d'impurità* è molto variabile e dipende specialmente dallo stato di conservazione e di fermentazione delle vinaccie da cui proviene. In generale questo coefficiente è molto elevato, esso cioè non si abbassa sotto 350 mgr. e può salire sino a 1800; ma nelle acquaviti tipiche si aggira intorno a 700-800 mgr.

TABELLA XXVII

Esempi di analisi di acquaviti.

QUALITÀ	Alcool in volume %	IMPUREZZE VOLATILI mgr. in 100 cm.³ di alcool anidro					Coefficiente d'impurità	AUTORE
		Acidi	Eteri	Aldeidi	Furfurolo	Alcoli superiori		
Acquavite d'Alvergna .	49.7	72.4	272.7	266	1	243	855.1	Rocques
Acquavite di Borgogna	51.5	104.8	205.9	93	0.8	120	524.5	Rocques
Acquavite portoghese .	50	259.2	549.1	100	0.5	100	1008.8	Mastbaum e Cardoso Pereira
Acquav.° del Piemonte	42.57	250	152	47	pres.	453	1202	Labor. Chim. Centr. Dogane
Acquav.° del Piemonte	43.66	26	192	24	pres.	380	622	Labor. Chim. Centr. Dogane

COGNAC

Il Cognac è l'acquavite distillata dal vino in modo tale da contenere ancora le diverse sostanze volatili che costituiscono gran parte del profumo del vino stesso, e conservata ed invecchiata per un tempo più o meno lungo in botti di legno (quercia); in questa operazione assume, per la dissoluzione delle sostanze estrattive di natura tannica del legno stesso, il ben noto e caratteristico colore giallo-ambrato.

L'analisi del cognac si fa seguendo i metodi generali precedentemente descritti; in certi casi può essere necessaria anche una ricerca delle materie coloranti, che si fa coi metodi indicati qui sotto.

Ricerca delle materie coloranti. – Il colore giallognolo del cognac è dovuto, come si è detto, a materie tanniche provenienti dal legno, le quali possono riconoscersi, in generale, alle colorazioni che dànno col cloruro ferrico, od al precipitato che dànno, dopo evaporazione dell'alcool, con una soluzione di gelatina. Per avere un indizio se il tannino proviene da quercia si può fare il saggio seguente: a 10 cm.^{3} dell'acquavite si aggiunge a goccia a goccia e senza agitare una soluzione di gr. 5 di solfato di ferro e gr. 5 di cloruro ferrico in 100 cm.^{3} di acqua. Se il tannino è di quercia si otterrà una colorazione nero-azzurrognola.

Il colore del cognac può essere anche ottenuto per aggiunta di altre sostanze e particolarmente di caramello o di colori organici artificiali.

Il *Caramello* può esser svelato colla seguente reazione di Amthor. A 10 cm.^{3} di acquavite si aggiungono 30–50 cm.^{3} di paraldeide, e circa 15–25 cm.^{3} di alcool assoluto affinchè i due liquidi si mescolino; e si lascia in riposo per 24 ore. Se è presente il caramello questo si depone sulle pareti del recipiente e vi aderisce. Allora si getta il liquido, si riprende con acqua il residuo insolubile, si concentra la soluzione a bagno-maria fino al volume di circa 1 cm.^{3}, si filtra e si scalda con una soluzione di fenilidrazina (2 gr. di cloridrato di fenilidrazina e 3 gr. di acetato sodico in 20 gr. d'acqua): un precipitato giallo-bruno, solubile nell'ammoniaca e che riprecipita in forma di fiocchi trattando la soluzione ammoniacale di esso con acido cloridrico diluito, serve a confermare la presenza del caramello.

Per ricercare se il cognac è colorato con *Colori organici artificiali*, si evapora l'alcool, si aggiunge ammoniaca e si estrae con alcool amilico; evaporato l'alcool amilico, si hanno i coloranti, che si possono svelare con le loro reazioni caratteristiche fissandoli sulla lana (Vedi anche a Vino ed a Sostanze coloranti).

***

In quanto alla *composizione dei cognac* si osserva quanto segue:

Mentre l'acquavite originaria distillata dal vino, che serve alla produzione del cognac è generalmente di 60 a 70°, la *gradazione alcoolica* dei comuni cognac del commercio è in media di 45-50°, poichè durante l'invecchiamento dell'acquavite stessa nelle botti di legno, il principale fenomeno fisico che si verifica, è la diminuzione del grado alcoolico, la quale diminuzione è in istretto rapporto con la temperatura dell'ambiente, con la natura del fusto e delle sue dimensioni. Con fusti di quercia nuovi, della capacità di 500-600 litri si osservò nella Charente (1), in un ambiente a temperatura media di 15° una diminuzione del grado alcoolico per il 1° anno dell'8,75%, per il 2° ed il 3° del 5%; per il 4° e 5° del 3.75%, e per gli anni successivi del 2.5%.

L'*estratto* del cognac, facendo astrazione dalle piccole quantità di zuccheri (circa 10 gr. per litro) che talora si sogliono aggiungere al cognac, varia da gr. 0.5 a circa 3-4 gr per litro nei prodotti moltissimo invecchiati; esso è costituito essenzialmente dalle sostanze estrattive di natura tannica provenienti dal legno del fusto.

I cognac genuini sono generalmente ricchi di impurezze volatili, onde il loro *coefficiente di impurità* permette di distinguerli da quelli non genuini, preparati con alcool industriale rettificato. Questo coefficiente d'impurità è generalmente superiore a mgr. 300, e nei prodotti di molto invecchiati può salire sino a 600-700 mgr.

Molto importanti sono le modificazioni chimiche che vanno compiendosi nel cognac durante il suo invecchiamento, nelle condizioni accennate, rispetto la composizione del coefficiente d'impurità. Queste modificazioni si possono riassumere nel modo seguente: Il coefficiente d'impurità va sempre aumentando specialmente per l' accrescimento dei prodotti di ossidazione e cioè degli acidi e delle aldeidi. Gli eteri e gli alcoli superiori non subiscono invece mutamenti molto notevoli, solo è da notare che la loro proporzione va indirettamente aumentando con il diminuire della gradazione alcoolica del liquido. La loro somma si aggira nei buoni cognac fra 250 e 350 mgr. per litro, ed in essa gli alcoli superiori molto raramente si abbassano sotto 100 mgr. Anzi, secondo Rocques, il rapporto fra alcoli superiori ed eteri nei cognac genuini ben preparati si manterrebbe vicino all'unità essendo compreso fra 1 e 2; ma vi sono buoni prodotti commerciali nei quali questo rapporto è molto superiore a questa cifra, e può raggiungere o superare 3, invece esso discende molto al disotto dell'unità nei prodotti addizionati di essenze artificiali che sono principalmente formate da eteri.

Oltre queste considerazioni che possono essere utilizzate nel giudizio da darsi sul cognac, M. Lusson ha anche preso in esame il cosidetto *Coefficiente di ossidazione*, che sarebbe rappresentato dalla proporzione in cui stanno fra di loro i prodotti di ossidazione (acidi ed aldeidi) che entrano a costituire il coefficiente di impurità. Questo coefficiente di ossidazione cresce, come è noto, con l'invecchiamento del prodotto e quindi potrebbe essere utilizzato in qualche caso analitico. Secondo Lusson questo coefficiente, almeno per i cognac francesi, oscillerebbe intorno a 10 nei prodotti distillati di recente, ed aumenterebbe fino a 36 nei prodotti molto vecchi; un coefficiente maggiore di questo indicherebbe che i prodotti esaminati non sono genuini.

Da quanto si è esposto riguardo il *coefficiente d'impurità* dei cognac genuini, riesce evidente come sia possibile differenziarli da quegli altri prodotti spiritosi che si mettono in commercio sotto il nome di cognac e che sono preparati con alcoli industriali. In questi prodotti, o *cognac cartificiali*, il coefficiente d'impurità è molto basso, molto spesso quasi

(1) Rocques, *Eaux-de-vie*, 1913, pag. 88.

nullo, trattandosi semplicemente di spiriti ben rettificati, diluiti con acqua, alquanto edulcorati e profumati con zucchero e vaniglia, e colorati opportunamente. Talora invece nella preparazione di questi prodotti vengono adoperate delle essenze; in quesro caso il coefficiente d'impurità è costituito principalmente da eteri.

È però da osservare che si trovano oggigiorno in commercio delle concie speciali per fabbricare cognac (bonifacteurs) le quali essendo costituite da una miscela in proporzione opportuna di prodotti sintetici, specialmente aldeidi, eteri, alcoli superiori, possono, se aggiunte a dell'alcool rettificato, impartirgli una composizione simile a quelli dei cognac genuini, conducendo quindi nel giudizio a conclusioni errate. Infine il coefficiente d'impurità non può talora servire a distinguere il cognac ed in generale le acquaviti da prodotti ottenuti con alcool greggio; ma in tal caso la degustazione permette di trarre deduzioni abbastanza sicure.

Nella Tabella XXVIII sono riuniti alcuni esempi di analisi di cognac genuini eseguite da diversi autori.

Tabella XXVIII.

Esempi di analisi di cognac.

Qualità	Alcool in volume %	Estratto ‰	Impurezze volatili mgr. in 100 cm.³ di alcool anidro					Coefficiente d'impurità	Autore
			Acidi	Eteri	Aldeidi	Furfurolo	Alcoli superiori		
Cognac francese . .	51.5	12.36	149	133.2	25.5	1.6	166.3	475.5	Girard e Cuniasse
Cognac, gr.de Champagne, 1834 . . .	45.0	10.60	234.6	74.3	44.7	1.9	347.7	703.2	Id. id.
Cognac, tipo 1873 .	59.0	1.80	138.3	120.2	40.1	2.5	304.6	605.7	Rocques
Cognacs francesi del commercio di buona qualità	47.3	5.16	87.5	109.1	23.7	3	160.0	383.3	Id.
	46.8	6.68	96.1	110.9	23.7	2.5	152.0	385.2	Id.
Id. id.	43.0	18.56	57.2	105.6	20.0	2.5	162.5	347.8	Id.
Cognac francese di grande marca . .	46.90	10.2	30.0	117.0	20.0	1.8	251.0	419.8	Lab. Chim. C.le Dogane
Id. id.	47.56	9.5	51.7	96.3	22.0	2.0	224.0	396.0	Id.
Cognac francese di grande marca, invecchiato di 70 anni	43.17	12.6	75	159.0	40.5	1	497.0	772.5	Id.
Cognac Conegliano (1891)	48.4	—	89	161.9	11.7	0.4	234	496.9	Meloni (1891)
Cognac siciliano . .	45.3	—	161	119.6	10.4	1.1	252.8	544	Meloni
Cognac siciliano . .	45.53	8.90	20.0	201.8	37.2	0.7	226	485.7	Lab. Chim. C.le Dogane
Cognac sardo . . .	48.15	2.08	79	199	23.8	1.5	249	552.3	Id.
Cognac piemontese .	49.50	14.5	29.0	99.6	57.5	2.9	332.0	521.0	Id.

RUM

Il rum si ricava dalla distillazione del sugo fermentato della canna da zucchero o più frequentemente dalle melasse dello zucchero di canna. È un liquido di colore giallo-bruno o rossastro, di sapore e odore speciale. L'analisi del rum si fa seguendo i metodi generali già descritti. È inoltre necessaria la ricerca delle materie coloranti estranee (caramello e colori di anilina), che si eseguisce come si è già detto per il cognac; ed inoltre, se l'estratto è in quantità considerevole, è pure necessaria una determinazione degli zuccheri, e specialmente del saccarosio e dello zucchero invertito, la quale si eseguisce come sarà indicato pei liquori.

***

Nella XXIX tabella sono riuniti alcuni esempi di analisi di rum genuini eseguite da diversi autori.

TABELLA XXIX

Esempi di analisi di rum.

QUALITÀ	Alcool in volume %	Estratto ‰	IMPUREZZE VOLATILI mgr. in 100 cm.³ di alcool anidro					Coefficiente d'impurità	AUTORE
			Acidi	Eteri	Aldeidi	Furfurolo	Alcoli superiori		
Rum Martinica	55.5	3.92	242.1	130.2	18.3	1.3	96.2	488.9	Girard e Cuniasse
Rum Giamaica vecchio .	52.0	4.80	251.5	382.0	19.0	4.8	44.9	702.2	Rocques
Rum Martinica	58.2	—	265.2	542.1	20.0	1.5	26.3	855.1	Simon
Rum Martinica	54.1	—	103.4	88	20.0	3.7	340.0	555.1	Simon
Rum Martinica	56.7	—	73.2	49.3	15.4	1.0	170.0	308.9	Simon
Rum Martinica (da melasse)	—	—	201.3	443.0	92.0	8.8	67.5	813.1	Bonis
Rum Martinica (da sugo di canna)	—	—	83.4	68.6	18.6	1.8	214.0	380.4	Bonis
Rum di Guadalupa . .	59.4	10.56	78.2	36.9	32.1	1.4	304.0	452.6	Sanarens
Rum di Réunion . . .	60.3	—	177.6	70.4	15.6	1.4	224.0	489.0	Rocques
Rum Giamaica	—	—	76.5	397.3	28.7	6.3	162.6	671.4	Royal Commission on Whjskey and other potable Spirits
Rum Giamaica	—	—	59.6	93.5	24.3	3.1	145.0	325.8	

Il *grado alcoolico dei rum genuini* varia ordinariamente da 50° a 80, ma quando ha una gradazione così alta si suole ridurla alquanto prima di metterlo in consumo; in commercio ordinariamente si quota il rum Giamaica sulla base di 74°, quello delle Colonie francesi di 54°.

Il *coefficiente d'impurità* dei rum genuini, sebbene sempre considerevole, varia notevolmente colla sua origine e col modo di preparazione. Secondo analisi di Simon (1) i rum genuini della Martinica presentano un coefficiente d'impurità che varia da un minimo di 300 ad un massimo di 860. Anche secondo Bonis (2), che anch'esso si è occupato dell'analisi di rum genuini della Martinica, il coefficiente d'impurità oscilla entro i limiti accennati, riscontrandosi i valori minimi nei rum distillati dal sugo fermentato della canna da zucchero, ed i massimi in quelli ottenuti dalla distillazione delle melasse. Il coefficiente d'impurità dei rum permette di solito di distinguere da essi i rum tagliati con alcool rettificato, e quelli di fantasia ottenuti aromatizzando l'alcool industriale ed addizionando di un poco di zucchero e di materia colorante (ordinariamente caramello).

ACQUAVITI DI FRUTTA

Tra le acquaviti di frutta le più importanti sono quelle di frutta a nocciolo, quali il *Kirsch* o acquavite di ciliegie o di amarene, che si ottiene distillando questi frutti fermentati, sia lasciati interi che schiacciati, e il *Quetsch*, il *Zwetschenbranntwein* e lo *Slivovitz*, ricavati dalle prugne. Fra le acquaviti di altri frutti basterà ricordare l'*Acquavite di sidro*, che è il prodotto della distillazione delle feccie di questa bevanda.

I metodi di analisi di queste acquaviti sono i medesimi già indicati per le altre, a cui devesi però aggiungere per le acquaviti di frutta a nocciolo, la ricerca e determinazione dell'acido cianidrico e dell'aldeide benzoica, ed in taluni casi la ricerca del nitrobenzolo. I metodi per queste ricerche sono i seguenti:

1. Ricerca e determinazione dell'acido cianidrico. – La ricerca qualitativa e la determinazione quantitativa dell'acido cianidrico si possono eseguire nei modi seguenti:

A) Ricerca qualitativa. – a) *Acido cianidrico libero.* – In un tubo d'assaggio si trattano circa 5 cm.^{3} di liquido con alcune gocce di tintura alcoolica di guaiaco (0.1 gr. di resina in 50 cm.^{3} di alcool e 50 cm.^{3} di acqua) preparata di recente e con due gocce di soluzione diluitissima di solfato di rame (1‰) e si agita: se è presente acido cianidrico, il liquido si colora in azzurro.

Se la colorazione si produce prima dell'aggiunta del sale di rame, ciò significa che l'acquavite contiene insieme all'acido cianidrico, anche del rame.

b) *Acido cianidrico combinato.* – In un tubo d'assaggio si trattano circa 5 cm.^{3} dell'acquavite con poche gocce di soluzione di soda

(1) *Ann. des Falsifications*, 1909, pag. 394.
(2) *Ann. des Falsifications*, 1909, pag. 521.

caustica al 10%, sino a renderli alcalini, si lascia riposare per 3-5 minuti e quindi si acidifica debolmente con acido acetico. Si procede allora come si è detto in *a*). Se nell'acquavite oltre all'acido cianidrico libero vi era pure acido cianidrico combinato, si avrà una colorazione azzurra più intensa che non quella ottenuta nel saggio dell'acido cianidrico libero.

B) Determinazione quantitativa. – L'acido cianidrico si trova nelle acquaviti di frutta a nocciolo, in parte libero, e in parte combinato colla benzaldeide (cianidrina). Per determinare separatamente l'uno e l'altro, si fa anzitutto una determinazione dell'acido cianidrico libero, quindi si determina quello totale, e si deduce quello combinato per differenza.

Per determinare l'*Acido cianidrico libero* si procede così: 100 cm.^{3} di acquavite si versano in un pallone da 300 cm.^{3}; si aggiunge un eccesso noto di una soluzione titolata di nitrato d'argento (si adopera una soluzione $^1/_{50}$ normale, di cui 1 cm.^{3} corrisponde a gr. 0.00054 di HCN, oppure una soluzione contenente gr. 3.149 di $AgNO_3$ per litro, di cui 1 cm.^{3} = gr. 0.0005 di HCN), si diluisce con acqua fino al segno di 300 cm.^{3}, si agita, si lascia depositare e si filtra attraverso un filtro asciutto. Del filtrato se ne prendono 100 cm.^{3}; si acidificano leggermente con acido nitrico, si addizionano di 5 cm.^{3} di una soluzione di allume ferrico satura a freddo, e si titola l'eccesso d'argento con una soluzione di tiocianato ammonico (di titolo corrispondente a quello del nitrato d'argento adoperato), fino a comparsa della colorazione rosea. La differenza fra il volume di nitrato d'argento adoperato, e il triplo del tiocianato richiesto, dà il numero di cm.^{3} di nitrato d'argento richiesti dall'acido cianidrico contenuto in 100 cm.^{3} di acquavite, e da esso è facile calcolare la quantità di acido cianidrico corrispondente.

L'*Acido cianidrico totale* si determina in modo analogo a quello ora descritto, ma dopo aver però decomposto la cianidrina della benzaldeide. A tal'uopo, a 100 cm.^{3} di acquavite, posti come precedentemente in un pallone da 300 cm.^{3}, si aggiunge prima ammoniaca fino a reazione fortemente alcalina, poi un eccesso misurato della soluzione di nitrato d'argento; si agita, e si acidifica subito con acido nitrico diluito; si diluisce fino al segno, e si procede quindi sopra una parte aliquota del filtrato come per la determinazione dell'acido cianidrico libero.

L'*Acido cianidrico combinato* è dato dalla differenza fra quello libero e quello totale, e da esso si può calcolare la quantità di *Cianidrina della benzaldeide* che vi corrisponde: 1 gr. di HCN combinato corrisponde a gr. 4.92 di cianidrina.

I metodi ora descritti per la determinazione dell'acido cianidrico libero e totale, non possono adoperarsi se l'acquavite in esame contiene cloruri, come può avvenire se essa fu diluita con acqua che ne contenga. In tal caso l'acido cianidrico totale si può determinare distillando 100 cm.^{3} di acquavite e raccogliendone almeno i $^3/_4$ (che contengono tutto l'acido cianidrico presente) in una soluzione diluita di nitrato d'argento di titolo noto; quindi si porta ad un volume determinato, si filtra e in una parte aliquota del filtrato si titola l'eccesso d'argento col tiocianato nel modo già descritto. In quanto all'acido cianidrico libero, esso, in presenza di cloruri, dovrà determinarsi colorimetricamente, nel seguente modo: si prepara una soluzione di cianuro potassico a circa 0.05 per mille, e se ne determina il titolo esatto in HCN mediante una titolazione col nitrato d'argento e tiocianato ammonico. Si pongono quindi in diversi tubi dasaggio, dei volumi di questa soluzione che, diluiti a 10 cm.^{3}, diano soluzioni contenenti da 2 a 10 mgr. (ed eventualmente anche più) per litro di HCN, salendo di 2 in 2 mgr., e si addizionano di una goccia di acido acetico diluito. In un altro tubo d'assaggio si pongono 10 cm.^{3} dell'acquavite in esame. In ciascun tubo d'assaggio si versano quindi 3 gocce della tintura di guaiaco (0.1 gr. di resina in 50 cm.^{3} di alcool e 50 cm.^{3} di acqua) e due gocce di soluzione all'1‰ di solfato rameico. Si mescola capovolgendo una sola volta il tubo tenuto chiuso, e si confronta l'intensità del colore del saggio eseguito coll'acquavite, con quella delle diverse soluzioni di titolo noto. Si potrà così dedurre, con sufficiente approssimazione, il titolo dell'acquavite in acido cianidrico libero.

Questi metodi sono indicati nei *Met. uff. dei Labor. del Min. di A. I. C.*

2. Determinazione dell'aldeide benzoica. – Questa determinazione si fa col metodo di Cuniasse e Raczkowski (1), che è il seguente: Si distillano 200 cm.^{3} di acquavite, resi alcalini con poche gocce di potassa caustica, e si raccoglie quanto più è possibile del distillato in un pallone di circa mezzo litro di capacità; vi si aggiungono 3 o 4 cm^3. di reattivo di Fischer preparato di recente e con prodotti puri (gr. 2 di cloridrato di fenilidrazina e gr. 3 di acetato sodico in gr. 20 d'acqua distillata), si agita e si diluisce con acqua fino al volume di circa 400 cm.^{3}. Si lascia riposare per circa due ore in luogo fresco, si filtra, e si lava il precipitato sul filtro con acqua fredda addizionata di un poco di alcool; quindi si scioglie il precipitato sul filtro stesso con alcool assoluto, di cui si aggiungono, a più riprese, circa 10 cm.^{3} alla

(1) *Monit. scient.*, 1894, pag. 915.

volta, fino a soluzione completa, e si raccoglie la soluzione alcoolica in una capsula di vetro tarata. Si evapora quindi l'alcool nel vuoto, e si pesa il residuo che è formato dalla benzilidenfenilidrazina, il cui peso, moltiplicato per 0.54 dà quello della benzaldeide contenuta nei 200 cm.^{3} di acquavite adoperati, che si riporta poi ad un litro (1).

Questo metodo è indicato nei *Met. uff. dei Labor. del Min. di A. I. C.*

3. Ricerca del nitrobenzolo. – Per svelare la presenza del nitrobenzolo basta ridurlo con zinco e acido cloridrico, rendere libera l'anilina mediante un alcali, estrarla con etere e riconoscerla mediante le reazioni speciali, p. es.:

a) La soluzione acquosa dà coll'ipoclorito di calcio una colorazione rosso-violacea, che col tempo diviene rossiccia.

b) La soluzione in acido solforico concentrato, addizionata d'una goccia di soluzione di bicromato potassico, si colora in azzurro.

c) La soluzione acida si colora in azzurro per l'aggiunta d'una piccola quantità di clorato potassico.

* * *

I *Kirsch* hanno in media una *gradazione alcoolica* intorno a 50°.

Lo studio del *coefficiente d'impurità* di questi prodotti rileva come esso sia assai variabile, potendo salire da un minimo di mgr. 350 sino a più di 1500, con una forte preponderanza degli eteri sugli alcoli superiori, per cui il rapporto alcoli superiori : eteri, è sempre inferiore all'unità, in modo cioè inverso alla composizione delle acquaviti di vino. Questo fatto si verifica anche per le acquaviti di sidro.

L'*acido cianidrico* è un componente caratteristico del kirsch, ed è presente in una quantità minima di 20 mgr. per litro che può salire sino a 90 milligrammi. Questo acido si trova nei kirsch distillati di recente per lo più allo stato libero, con l'invecchiamento del prodotto tende a combinarsi.

In commercio si trovano anche dei *kirsch preparati*, sia distillando una miscela di alcool neutro con sugo fermentato di ciliegie, sia distillando i detti frutti lasciati fermentare in presenza di zucchero. La distinzione di questi prodotti non è facile all'analisi, e dipende dalla proporzione delle sostanze aggiunte.

Al contrario possono riconoscersi i *prodotti di fantasia*, ottenuti aromatizzando dell'alcool commerciale, perchè, in generale, non contengono, o contengono pochissimo acido cianidrico, e sono invece ricchi di aldeide benzoica. È da avvertire, però, che si preparano, sebbene di rado, dei kirsch e analoghi addizionando l'alcool con acqua di mandorle amare o di lauroceraso, e in tal caso è presente anche l'acido cianidrico. I prodotti di fantasia sono in generale preparati con alcool rettificato, onde hanno poi un coefficiente d'impurità piccolo, e non contengono, o contengono appena piccole quantità di alcoli superiori.

(1) Se l'acquavite contiene piccole quantità di sostanze estrattive, si può procedere anche nel seguente modo: Cm.^{3} 100 dell'acquavite si mettono senz'altro in un pallone di circa 400 cm.^{3} di capacità e vi si aggiungono 2 cm.^{3} del reattivo di Fischer. Si agita, si aggiungono 200 cm.^{3} di acqua, e dopo due ore si filtra, proseguendo il trattamento sul precipitato come è indicato sopra.

Dal punto di vista *igienico* si richiede di solito che i kirsch, ed in generale le acquaviti di frutta a nocciolo, non contengano più di 0.05‰ di acido cianidrico totale, che non siano addizionate di nitrobenzolo, e che non contengano metalli novici. È però da avvertire che piccole quantità di *rame* sono quasi sempre contenute nei kirsch (se ne può tollerare fino a 0.04%) come pure, che qualche volta vi si trovano tracce di *zinco*.

Nelle *acquaviti di prugne*, il coefficiente d'impurità è sempre molto elevato. L'acido cianidrico è contenuto in queste acquaviti in proporzione minore che nei kirsch.

Anche il coefficiente d'impurità delle *acquaviti di sidro* è sempre molto elevato e sale da 450 a più di 800 mgr. Come si è detto a proposito dei kirsch gli eteri costituiscono una forte proporzione di questo coefficiente, al contrario degli alcoli superiori, dimodochè è molto basso il rapporto alcoli superiori : eteri.

TABELLA XXX.

Esempi di analisi di acquaviti di frutta.

QUALITÀ	Alcool in volume %	Estratto ‰	IMPUREZZE VOLATILI mgr. in 100 cm.³ di alcool anidro					Coefficiente d'impurità	AUTORE
			Acidi	Eteri	Aldeidi	Furfurolo	Alcoli superiori		
Kirsch	45.3	2.16	100.6	209.8	8.5	0.3	110.3	429.5	Girard e Cuniasse
Kirsch	49.9	1.64	51.0	184.0	8.0	0.3	89.2	341.1	Saglier
Kirsch	49.5	—	133.2	411.8	6.9	0.2	162.0	714.1	Rocques
Kirsch	50.2	—	171.6	337.9	14.1	0.6	175.0	699.6	Rocques
Kirsch di amarene .	55.2	—	141.0	266.0	12.0	0.5	140.0	559.5	Roux e Bonis
Quetsch di Saumu .	60.5	0.76	63.0	155.0	26.0	1.8	288.0	533.8	Riche
Slivovitz ungherese.	50.06	0.54	105.4	123.4	7.6	1.2	30.6	268.2	Mausfeld
Quetsch	48	—	316.2	536.8	8.1	0.1	311.1	1172.3	Rocques
Quetsch	47.1	—	374.7	368.7	6.4	0.	210.0	959.8	Rocques
Acquavite di sidro .	48.5	1.28	163.2	235.8	61.5	1.6	172.1	631.2	Girard e Cuniasse
Acquavite di sidro .	64.9	0.14	25.0	639.6	16.0	0.8	169.8	852.1	Rocques
Acquavite di sidro .	68.6	0.39	99.6	398.3	20.0	0.9	103.0	621.8	Rocques
Acquavite di pere .	65.5	1.20	84.2	274.0	7.6	0.4	299.5	665.7	Rocques
Acquavite di pere .	63.7	0.12	96.0	506.4	12.6	0.6	136.0	751.6	Rocques

ACQUAVITI DI CEREALI

Le più importanti sono il *Whisky* ed il *Gin*. Con il nome di *Whisky* si intendono i prodotti della distillazione dei mosti fermentati ottenuti dalla saccarificazione, mediante diastasi, dei diversi cereali. I buoni

whisky si preparano eseguendo una parziale rettificazione del primo distillato. Il *Gin* si ottiene in modo analogo al wihsky, aggiungendo però nelle caldaie di distillazione delle bacche di ginepro. Il gin quindi contiene, oltre le impurezze comuni dell'alcool, anche dell'olio essenziale di ginepro.

L'analisi di questi prodotti si fa coi Metodi generali descritti.

***

Nella seguente tabella sono indicate alcune analisi di whisky e gin genuini.

TABELLA XXXI.

Esempi di analisi di whisky e gin.

QUALITÀ	Alcool in volume %	Estratto ‰	IMPUREZZE VOLATILI mgr. per 100 cm.³ di alcool anidro					Coefficiente d'impurità	AUTORE
			Acidi	Eteri	Aldeidi	Furfurolo	Alcoli superiori		
Whisky.	47.6	2.52	65.5	52.8	20.0	.4	188.0	326.7	Rocques
Whisky di 4 anni. .	—	—	27.3	39.6	8.3	1.1	337.8	414.1	Royal Comm. on Whisky and other potable spirits
Whisky di 10 anni. .	—	—	68.4	41.5	11.0	1.5	361.8	484.2	
Whisky (Scozia) . . .	49.40	2.34	31.5	93.0	9.8	3.3	300.0	437.6	Idem
Gin	40.7	—	57.7	98.0	12.2	1.7	157.5	327.1	Idem
Gin	43.4	—	10.5	105.0	1.7	1.7	105.0	223.9	Idem
Gin	47.5	0.52	40.4	18.5	9.9	0.3	27.9	97.0	Girard e Cuniasse

LIQUORI

Si dà il nome di *Liquori* alle bevande alcooliche con o senza zuccheri aromatizzate mediante essenze o con succhi di piante aromatiche.

La loro composizione può essere variabilissima, ma in generale si possono dividere in *Liquori senza zucchero,* dei quali il tipo è l'*Assenzio; Liquori contenenti zuccheri e sostanze amare,* che sono gli *Amari* o *Bitter;* e *Liquori propriamente detti,* che contengono zuccheri e olii essenziali o estratti vegetali.

L'analisi di questi prodotti può comprendere varie determinazioni come quella degli zuccheri, delle sostanze dolcificanti artificiali, degli olii essenziali, delle sostanze coloranti (vedi ai n. 1, 2, 4, 5), oppure la determinazione della quantità e qualità dell'alcool in essi contenuto. Per queste ultime determinazioni si seguono i metodi generali indi-

cati più indietro, con l'avvertenza che vi sono presenti anche oli essenziali, questi devono possibilmente essere eliminati, prima di procedere alle singole ricerche.

1. Determinazione degli zuccheri. – Ordinariamente i liquori contengono soltanto saccarosio; in qualche caso però possono contenere anche zucchero invertito, e bene spesso del glucosio di fecola.

Si fa perciò anzitutto un saggio qualitativo col liquido di Fehling, adoperando alcuni cm.^{3} del liquore in esame (dopo avere evaporato l'alcool e chiarificato il liquido acquoso rimanente coll'acetato di piombo); se non si ha alcuna riduzione, si determina il saccarosio mediante il saccarimetro. Se invece il saggio qualitativo dimostra la presenza di zuccheri riducenti, si determinerà il saccarosio per inversione, mediante la formola di Clerget, e gli zuccheri riducenti col liquido di Fehling, procedendo nei modi già indicati a proposito degli zuccheri (V. Cap. Zuccheri, Metodi generali).

2. Ricerca delle sostanze dolcificanti artificiali. -- Le sostanze dolcificanti che devonsi specialmente ricercare nei liquori, sopratutto se poveri di zuccheri, sono la saccarina (imide solfobenzoica, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH$) e il suo sale sodico o cristallosio, e la dulcina o sucrolo (parafenetolcarbamide, $CO(NH_2)NH.C_6H_4.OC_2H_5$).

A) Ricerca della saccarina. – Per ricercare la saccarina occorre anzitutto farne l'estrazione. A tal uopo si elimina l'alcool scaldando 100 cm.^{3} del liquore da esaminare a bagno–maria (1); il liquido residuo si diluisce di nuovo con acqua a 100 cm.^{3}, si introduce in un imbuto a rubinetto, si acidifica con 10 cm.^{3} di acido fosforico diluito (1 : 3), e si sbatte più volte con 100 cm.^{3} di un miscuglio a volumi uguali di etere ed etere di petrolio che bolla sotto 70°, oppure di un miscuglio, sempre a volumi uguali di etere e di benzolo. Dopo ciò si lascia in riposo per circa 12 ore, indi si dibatte ancora tre o quattro volte, si lasciano separare i due strati e si fa uscire il liquido acquoso acido. Si lascia in riposo per qualche tempo il liquido etereo,

(1) Se il liquore è stato preparato con infusi o estratti vegetali, può convenire talvolta procedere ad una defecazione, onde facilitare l'estrazione della saccarina ed evitare la formazione di emulsione. A tal uopo il liquido, privato come si è detto dell'alcool, viene riscaldato all'ebollizione e nettamente acidificato con una ventina di gocce di acido acetico conc., quindi si agita e si raffredda in corrente d'acqua. Al liquido così raffreddato si aggiungono 10 cm.^{3} di una soluzione al 20% di acetato neutro di piombo, si lascia a sè per mezz'ora e poi si toglie l'eccesso di piombo con 20 cm.^{3} d'una soluzione a parti uguali ed al 20% di solfato e fosfato sodico. Si lascia depositare il precipitato formatosi e poi si filtra e, sul liquido così ottenuto, acidificato con acido fosforico diluito, si prosegue il trattamento indicato per la ricerca della saccarina. Trattandosi di una determinazione quantitativa, si terrà conto dei volumi ottenuti, operando infine sopra una porzione aliquota.

poscia si scuote alquanto l'imbuto, onde la massima parte delle goccioline acquose acide, che ne bagnano le pareti, si raccolgano sotto al liquido etereo e se ne possano poi separare il più completamente possibile. Fatto ciò, si aggiungono al liquido etereo 2-3 cm.^{3} di acqua distillata, coi quali lo si dibatte fortemente; indi si separa la poca acqua con le precauzioni suesposte. Infine si filtra il liquido etereo così lavato, per un piccolo filtro, raccogliendolo in un palloncino e lavando l'imbuto a rubinetto ed il filtro con un poco del miscuglio etereo sopradetto.

Se si vuole estrarre più completamente la saccarina, è opportuno ripetere ancora sul liquido acquoso acido l'estrazione una o due volte, adoperando ogni volta 50 cm.^{3} di miscuglio etereo; però è da avvertire che anche in questo modo non si riesce ad estrarre tutta la saccarina contenuta nel liquido acquoso.

Dai liquidi eterei ottenuti precedentemente e riuniti insieme si distilla la maggior parte del solvente, si porta il liquido residuo in una capsula, lavando il palloncino con un poco del distillato, e si evapora su bagno-maria a dolce calore. Il residuo così avuto si discioglie a caldo in poca acqua distillata, e si tratta con una soluzione all'incirca normale di permanganato potassico, che si aggiunge a poco a poco, onde distruggere le eventuali sostanze estranee estratte insieme alla saccarina. L'aggiunta del permanganato si continua fino a che il liquido assuma una colorazione rosea persistente anche dopo lungo contatto, mantenendo sempre, durante il trattamento, la temperatura del miscuglio a circa 100° C.

Il liquido acquoso così ottenuto viene filtrato ed acidificato con poche goccie di acido fosforico diluito, e quindi ripetutamente estratto con 50 cm.^{3} di etere solforico.

I liquidi eterei, così ottenuti, si riuniscono e si lavano due volte con 2–3 cm.^{3} di acqua distillata per ogni volta, procedendo come è stato indicato precedentemente. Infine il liquido etereo così lavato, si filtra attraverso un piccolo filtro asciutto, raccogliendo il filtrato, insieme ai pochi cm.^{3} di etere che si adoperano per lavare il filtro stesso, in una capsula di vetro tarata, si evapora a b. m. a dolce calore e si pesa il residuo.

Questo residuo viene di poi identificato per saccarina mediante i saggi seguenti:

a) Anzitutto al sapore dolce speciale molto persistente.

b) Con il punto di fusione, se è in quantità sufficiente per essere ricristallizzata. Il punto di fusione della saccarina perfettamente pura è di 223°–224° C., ma quella commerciale e quella che si ottiene mediante i trattamenti accennati, se non bene ricristallizzata, fonde ad una temperatura un po' più bassa.

c) Trasformandola in acido salicilico. A questo scopo si aggiunge a parte del residuo un poco di soluzione concentrata di idrato sodico (non di potassa), si fa evaporare l'acqua e quindi si scalda per mezz'ora a 250° C. in bagno di olio o di paraffina. Si lascia quindi raffreddare, si riprende con acqua, si acidifica con acido solforico e si estrae con etere l'acido salicilico così formato, il quale si riconosce nel residuo dell'evaporazione dell'etere mediante la caratteristica colorazione violetta che esso dà in presenza di qualche goccia di soluzione diluita di cloruro ferrico.

d) Ricercando lo solfo. Una parte del residuo si scalda fino a fusione tranquilla con una conveniente quantità di un miscuglio di carbonato sodico secco e nitro puri. Il prodotto ottenuto si discioglie in acqua, si acidifica con acido cloridrico diluito e quindi si saggia con il cloruro di bario.

Ricerca della dulcina. – Per ricercare la dulcina o sucrolo, si adopera il metodo seguente: Si mescolano 100 cm.^{3} del liquore da analizzare con circa 5 gr. di carbonato di piombo, e si evapora a dolce calore fino ad avere una poltiglia, a cui si aggiunge subito dell'alcool concentrato; si separa il liquido alcoolico e si lava ripetutamente il residuo con alcool. I liquidi alcoolici riuniti e filtrati si evaporano lentamente a secco a bagno-maria e il residuo si esaurisce con etere; evaporando l'etere si ha la dulcina quasi pura, che si può riconoscere, oltre che per il sapore dolce e per il punto di fusione 173°, per la reazione seguente di Ruggeri (1). Ad una piccola quantità di dulcina, posta in una capsula di porcellana, si aggiungono circa 2 cm.^{3} di soluzione di nitrato d'argento (6%) o di cloruro mercurico (5%), quindi si fa evaporare a bagno-maria, agitando spesso con una bacchettina di vetro, fino a completa secchezza. Lasciando ancora per qualche tempo la capsula sul bagno-maria, si vede prodursi sul fondo di essa una bellissima colorazione violacea, che diviene ancor più intensa portando la capsula per breve tempo su bagno di sabbia a 160°, specialmente se si adoperò il cloruro mercurico. Infine si toglie la capsula del bagno e ancora a caldo si aggiunge alcool assoluto; questo prenderà una colorazione rossa-vinosa intensa e permanente.

3. Ricerca delle sostanze amare. – Per la ricerca completa dei diversi principî amari nocivi si rimanda agli articoli speciali di libri che ne trattano (2).

---

(1) *Annali del Lab. chim. centr. delle Gabelle*, vol. III, 1897, pag. 138.

(2) Girard, *Analyse des Matières aliment.*, 1904, pag. 223; Kœnig, *Nahrungs-und Genussmittel*, 1910, vol. III, pag. 302; Allen, *Comm. org. analysis*, vol. VII, pag. 137.

4. Determinazione degli olii essenziali. – Si fa col seguente metodo (1), il quale comprende una distillazione del liquore per eliminare specialmente gli zuccheri, l'estrazione delle essenze nel distillato alcoolico, aggiunto opportunamente di sale, per mezzo dell'etere di petrolio, ed infine l'evaporazione dell'etere in determinate condizioni.

Modo di operare. – In un imbuto a rubinetto della capacità di circa 300 mc.^{3} si introducono successivamente gr. 50 di sale comune ricristallizzato ed in polvere finissima, 200 cm.^{3} del distillato alcoolico portato alla gradazione di circa 25° e 10 cm.^{3} di etere di petrolio avente un punto di ebollizione di circa 40° C. Si agita fino a dissoluzione completa del sale, e, ottenuta la soluzione, si prolunga ancora l'agitamento per circa 10 minuti. Nel liquido così salato le essenze sono quasi completamente insolubili e vanno a disciogliersi nell'etere di petrolio che facilmente si separa, per la notevole differenza di peso specifico, dal liquido salato.

Avvenuta la separazione dello strato etereo, il liquido salato viene raccolto in un altro imbuto separatore della stessa capacità del primo, e trattato come è stato già detto, con altri 5 cm.^{3} di etere di petrolio. Infine si ripete lo stesso trattamento con altri 5 cm.^{3} di etere di petrolio, dopo avere riportato il liquido salato, onde diminuire per quanto possibile la perdita, nell'imbuto che aveva servito per la prima estrazione. I liquidi eterei così raccolti, vengono riuniti e seccati con un po' di solfato di soda anidro, ed infine versati in un matraccio conico tarato di tale capacità che essi vengano a formare uno strato di larga superficie e di debole spessore. Si fissa allora sul collo del matraccio un tappo di sughero munito di due tubi di vetro, attraverso ai quali si può far circolare una lenta corrente di aria. Nei primi momenti della evaporazione conviene immergere il matraccio in un bagno d'acqua alla temperatura di circa 25° C. per diminuire alquanto l'abbassamento di temperatura provocato dall'evaporazione dell'etere.

Quando la massima parte del solvente si è evaporata, si inizia una serie di pesate del matraccio, eseguite ogni cinque minuti fino a quando le sue perdite di peso consecutive sono eguali. Operando bene si arriva a delle perdite che raggiungono 1-2 milligrammi, occorrendo in generale di effettuare 5-6 pesate. Il peso di essenza ottenuto si riporta quindi ad un litro.

5. Ricerca delle sostanze coloranti. – I liquori sono spesso colorati, e sopratutto in giallo, in verde, in rosso. Se un liquore è di color giallo, si devono ricercare particolarmente le materie tanniche,

(1) MUTTELET, *Ann. des Falsifications*, 1916, pag. 17.

il caramello, e i colori organici artificiali, seguendo a tal uopo i metodi già indicati. (V. a Cognac, ed a Vino). Il colore verde può esser dovuto alla clorofilla, se è ottenuto per infusione di materie vegetali, ma più spesso è ottenuto con colori organici artificiali. Così pure il colore rosso può essere ottenuto mediante la cocciniglia ovvero con colori organici sintetici.

Per la ricerca della cocciniglia, si diluisce il liquore con acqua, si acidifica con acido acetico, e si agita il liquido ottenuto con alcool amilico; si separa lo strato alcoolico e lo si evapora aggiungendovi un po' d'acqua; il residuo dell'evaporazione si tratta con alcune gocce di soluzione di acetato di uranio al 3%. In presenza di cocciniglia, si ottiene una colorazione od un precipitato verde-azzurrognolo; per aggiunta di un acido, il colore passa all'aranciato.

Quest'ultimo metodo è indicato nei *Met. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

*
* *

Nell'apprezzamento dei risultati dell'analisi d'un liquore devesi tener conto, oltre che della natura e qualità di esso, della qualità dell'alcool adoperato nella sua fabbricazione, la quale si può, fino a un certo punto, dedurre dalla degustazione e dall'esame chimico praticati sul distillato alcoolico privato degli olii essenziali.

I liquori non devono contenere sostanze dolcificanti artificiali, devono essere esenti di sostanze amare e coloranti nocive, e non devono infine contenere metalli nocivi.

Capitolo VI.

CARNE E SUOI PREPARATI

CARNE

Nel senso più comune diconsi carni le parti degli animali da macello costituite prevalentemente da tessuto muscolare insieme a quantità più o meno grandi di tendini, tessuto adiposo, ossa, ecc.

L'esame della carne spetta in primo luogo al veterinario, il quale deve dare il suo giudizio ai riguardi igienici, con lo stabilire che la carne è buona per l'alimentazione e che non proviene da animali ammalati. Al chimico analista è riservato generalmente il compito di stabilire il valore nutritivo della carne, mediante la determinazione dei suoi principali componenti, di svelare la presenza di sostanze aggiunte a scopo conservativo e le sostanze coloranti. Le ricerche e le determinazioni chimiche più usuali che si eseguiscono sulla carne sono le seguenti:

Preparazione del campione. – Per l'analisi occorrono circa 500 grammi di carne, presi da diverse parti dell'animale macellato; si scelgono in generale da 3 a 5 parti fra le più carnose. I vari pezzi di carne, liberati eventualmente dalle ossa, si tagliano prima con un coltello ordinario fino a ridurli in tanti pezzi del peso di pochi grammi, e poi, mediante una buona trinciatrice, si riducono questi pezzi in una massa fine, poltigliosa, che si rimescola ben bene, in modo da fare un campione perfettamente omogeneo.

1. Caratteri esterni ed organolettici. – Si osservi: il colore (se rosso chiaro o rosso bruno), la consistenza (se compatta ed elastica oppure no), l'odore (se quello normale, caratteristico, non sgradevole, oppure se con accenno a putrefazione). Si osservi pure l'odore ed eventualmente il sapore del brodo ottenuto dalla lessatura della carne, facendone bollire un pezzo con acqua in un recipiente chiuso (l'odore

va sentito nel momento in cui il liquido comincia a bollire). Si osservi la reazione, se anfotera o acida, od alcalina (quest'ultima indizio di putrefazione.)

2. Determinazione dell'acqua. – In una capsula di porcellana piatta si pesano circa 10 gr. del campione già preparato; i frammenti si spargono su tutta la superficie della capsula, che viene messa in stufa ad acqua. Dopo circa quattro ore di essicamento in detta stufa si mette la capsula in altra stufa ad aria riscaldata a 105°. Dopo due ore si fa una prima pesata, poi si rimette la capsula nella stufa, e dopo un'ora circa si pesa nuovamente. Generalmente dopo questo tempo la capsula non varia sensibilmente di peso.

Si può anche calcolare l'umidità delle carni per via indiretta sottraendo da 100 la somma delle percentuali di grasso, delle sostanze albuminoidi e delle ceneri.

3. Determinazione del grasso. – Questa determinazione si può fare sul residuo secco ottenuto precedentemente.

La massa carnea secca si dispone con cura in un ditale di carta da filtro, che poi si introduce in un apparecchio di vetro a spostamento. La capsula di porcellana viene lavata accuratamente con etere solforico anidro o etere di petrolio, che è versato nel matraccio su cui si innesta l'apparecchio a spostamento. Si riscalda quindi il matraccio e si continua l'estrazione per sei ore circa; dopo questo tempo le sostanze grasse sono completamente asportate dal solvente. Si distilla in bagno ad acqua la maggior parte del liquido etereo; il liquido che rimane si versa in una capsula di vetro tarata e si fa evaporare a debole calore.

Il residuo, che rappresenta la sostanza grassa, si secca per 2 ore in stufa ad acqua e dopo raffreddamento si pesa.

4. Determinazione delle sostanze azotate. – Si fa indirettamente determinando l'azoto col metodo di Kjeldhal-Gunning nel modo seguente:

Si pesano circa gr. 0.7–0.9 di carne seccata e sgrassata, oppure semplicemente seccata, e nei soliti palloncini a fondo rotondo si fa l'attacco con 20 cm.^{3} di acido solforico concentrato avendo cura di aggiungere una goccia di mercurio metallico. Si scalda prima leggermente con piccola fiamma, poi si fa bollire fino ad attacco completo della sostanza, cioè per circa due ore. Cessato lo schiumeggiamento ed a soluzione completa, si aggiungono circa 15 gr. di solfato di potassio; si fa bollire ancora, agitando spesso il palloncino, finchè il liquido è divenuto completamente incoloro, cioè per un quarto d'ora circa. Si fa raffreddare il liquido, poi si versa in un pallone a distillazione, diluendolo con acqua distillata fino a portarlo al volume di circa 250 cm.^{3} Dopo si aggiungono 80 cm.^{3} di una soluzione di soda caustica, otte-

nuta sciogliendo 300 gr. di idrato sodico esente di nitrato in un litro di acqua, e qualche pezzetto di pietra pomice per regolare la successiva ebollizione.

Si procede poi nel modo solito (V. Cap. Concimi, vol. I, pag. 224) cioè distillando del liquido circa 100 cm.^{3}, raccogliendo il distillato su 15 cm.^{3} di acido solforico seminormale, e titolando infine l'acido solforico in eccesso con alcali seminormale in presenza di aranciato di metile. 1 cm.^{3} di acido solforico seminormale = gr. 0.00702 di azoto. Per ottenere la percentuale delle sostanze azotate si moltiplica la quantità di azoto per 6.25.

Questo ultimo calcolo non è rigorosamente esatto, perchè basato sulla supposizione che le sostanze azotate di origine animale contengano tutte il 16% di azoto. In generale però i risultati sono assai soddisfacenti, e sono molto vicini alle percentuali di sostanze azotate calcolate per differenza (togliendo da 100 la somma dell'umidità, del grasso e delle ceneri).

5. Determinazione delle ceneri. – In una capsula di platino piuttosto grande si pesano circa 10 gr. di carne, e si carbonizzano cautamente, con riscaldamento graduale alla lampada, avendo cura di triturare un paio di volte la massa carboniosa con un piccolo pestello ben pulito. Dopo che la carne è stata completamente carbonizzata, si tratta il carbone a più riprese, nella capsula stessa, con piccole quantità di acqua calda, che si versano poi su piccolo filtro. Ciò che rimane sul filtro si lava bene con poca acqua; poi il filtro e il suo contenuto, rimessi nella capsula di platino, si calcinano fortemente, dopo essiccamento, fino a completo incenerimento. Alle ceneri così ottenute si aggiunge il liquido avuto dalla lisciviazione del carbone, si evapora a bagnomaria, poi si calcina leggermente, e dopo raffreddamento si pesa.

L'analisi qualitativa delle ceneri si fa coi metodi soliti.

Ove occorra una *determinazione quantitativa dell'acido fosforico e del cloro* si prepara una nuova quantità di ceneri ottenute dal campione in esame cui è stata aggiunta una sostanza basica, come latte di calce, carbonato sodico, ecc. L'acido fosforico e il cloro si determinano poi nella soluzione nitrica delle ceneri, il primo col solito metodo al molibdato ammonico, il secondo per via volumetrica o per pesata allo stato di cloruro d'argento.

6. Ricerca e determinazione dei conservativi. – Gli antisettici che più comunemente si ricercano nella carne sono la formaldeide, l'acido formico, l'acido borico, il fluoro. Per questi ed eventualmente per gli altri antisettici che si volessero ricercare, i metodi analitici sono riportati più oltre (V. art. Carni insaccate).

7. Ricerca delle sostanze coloranti. – Grammi 50 di carne, messi in un bicchiere, si trattano con una soluzione di salicilato sodico in acqua e glicerina (5 gr. di sal. in 100 cm.^{3} di acqua e glicerina a parti uguali); si agita bene e si tiene il bicchiere su bagnomaria per una mezz'ora. Dopo raffreddamento si filtra per tela e si spreme; poi si filtra per carta, finchè il liquido sia limpido.

Se il filtrato è di colore giallastro, e non rossastro si conclude senz'altro per l'assenza di sostanze coloranti.

Se il filtrato invece è rossastro se ne prende la terza parte circa si versa in un cilindro, si aggiungono alcune gocce di una soluzione di allume e ammoniaca in leggero eccesso: se dopo un riposo di alcune ore si osserva che il precipitato è colorato in rosso si conclude per la presenza di carminio.

La parte rimanente del liquido in esame è addizionata con 10 cm.^{3} di una soluzione al 10% di bisolfato potassico e con alcune gocce di acido acetico; vi si immergono alcuni fili di lana ben sgrassata e si scalda lungamente su bagnomaria bollente. In presenza di colori organici artificiali la lana si colora in rosso, e questo colore persiste anche dopo lavaggio con acqua.

***

La *Carne*, nel senso già definito, ha composizione variabilissima, non solo da individuo a individuo dal quale proviene, ma anche a seconda della razza, dell'età, ecc., dell'animale macellato, delle diverse parti del corpo e del modo di macellazione. Le *sostanze azotate totali* oscillano per lo più intorno al 20%, e il *grasso* e *l'acqua* variano proporzionalmente, e cioè l'acqua aumenta a misura che il grasso diminuisce. Così p. es. una carne grassa di bue col 32.50% di acqua, può contenere il 55.1% di grasso; una carne magra col 74.20% di acqua può contenere solo il 3.45% di grasso.

Le ceneri, arrivano quasi al 2%; contengono in prevalenza fosfato potassico; vi entrano in minor proporzioni i fosfati di calcio e magnesio e il cloruro di sodio.

La *congelazione* non modifica sensibilmente la composizione della carne; le fa perdere un poco di acqua (poco più dell'1%), ma le sostanze azotate e il grasso non subiscono mutamenti. apprezzabili.

CARNI INSACCATE

L'analisi chimica delle carni insaccate ha i medesimi scopi dell'analisi delle carni fresche e quindi si procede nel modo già esposto a proposito delle carni, sia nella preparazione del campione, sia nelle ricerche e determinazioni dei principali componenti (grassi, sostanze azotate, ceneri). Per la ricerca di alcune particolari falsificazioni si procede nei modi seguenti:

1. Caratteri esterni ed organolettici. – Si osservi se le carni insaccate hanno aspetto, odore, sapore non dissimili di quelle allo stato

fresco che hanno servito alla loro preparazione, se le parti muscolari di cui sono composte hanno conservato il loro colore rosso più o meno carico; se il grasso è bianco e di odore grato, se la massa è compatta senza vuoti, non soverchiamente umida.

Si osservi se nella superficie vi sono muffe che la ricoprono in tutto o in parte. In questi casi si nota spesso nell'interno, in alcune parti, una massa piuttosto molle, di sapore rancido, amaro, di odore sgradevole che al taglio presenta le parti carnose di un colore bigio o verdognolo, il grasso colorato in giallo o verdognolo. Ciò denota che vi è putrefazione assai inoltrata; spesso però i sintomi della putrefazione quando questa è all'inizio, sono meno appariscenti o non lo sono affatto, e in questi casi le alterazioni possono essere rivelate solo mediante le ricerche batteriologiche.

2. Determinazione dell'acqua. – Si fa nello stesso modo come è indicato a Carni n. 2. (V. pag. 327).

Gli insaccati risultano non di rado assai ricchi di acqua, che si aggiunge per frode, anche in aggiunta a salda d'amido per cui questa determinazione ha speciale importanza.

3. Determinazione dell'acidità del grasso (1). – Gr. 5–8 della massa finemente trinciata si mescolano con sabbia ben lavata e si trattano con etere solforico. La soluzione eterea del grasso si filtra e si porta a 50 cm.^{3}; 5 cm.^{3} si evaporano in capsula di vetro tarata, il residuo si tiene per tre quarti di ora a seccare in stufa ad acqua e poi si pesa. I rimanenti 45 cm.^{3} di soluzione eterea si addizionano con 45 cm.^{3} di alcool a 45°, e poi si titola l'acidità con soda caustica N/10, usando fenolftaleina come indicatore. Se si indica con a il peso del residuo della evaporazione dei 5 cm.^{3} di soluzione eterea, con b il numero dei centimetri cubi di alcali consumati nella titolazione, il grado di acidità del grasso espresso in alcali normale è dato dalla formula:

$$A = \frac{10\,b}{9\,a}$$

4. Ricerca dell'albumina (caseina, albumina d'uova). – Le albumine possono essere state aggiunte per rendere l'impasto delle carni più denso e compatto. Esse si svelano coi seguenti saggi:

a) La *caseina* è rivelata secondo Feder (2) da una maggiore quantità di calce nelle ceneri, contenendo la carne sgrassata soltanto da 0.06 a 0.13% di ossido di calcio, mentre la caseina ne contiene circa 2%.

(1) Schweiz: *Wochenschrift f. Chem. u. Pharm.*, 48, 1910, pag. 481.
(2) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, XVII, 1909, pag. 191.

Perciò si procede ad una determinazione di calce su gr. 10 del campione che si sgrassa accuratamente; si incenerisce il residuo, e le ceneri ottenute si sciolgono in acido cloridrico diluito; alla soluzione acida si aggiunge cloruro ferrico e acetato sodico per eliminare l'acido fosforico, si scalda fino a che il precipitato si è tutto depositato, si porta a ebollizione e si filtra. Nel filtrato si determina la calce con ossalato ammonico nel solito modo.

b) *L'albumina* può essere rivelata dalla forte alcalinità delle ceneri perchè le albumine commerciali contengono spesso alcali. Cosicchè mentre l'alcalinità di 100 grammi di carne di maiale secca è di cm.^{3} 8.1 di acido normale, l'aggiunta dell'1% di albumina commerciale la fa già arrivare a cm.^{3} 20.

5. Ricerca e determinazione dell'amido. – a) *Ricerca qualitativa.* Sulla superficie del campione tagliato di fresco si versano alcune gocce di soluzione iodica e si osserva se appare la nota colorazione turchina. Se questo saggio riesce dubbio, si prende una certa quantità di sostanza seccata e sgrassata, si spappola bene con poca acqua, si lascia un po' depositare, e poi si osserva il liquido torbido al microscopio. Dopo questa prima osservazione si aggiunge un poco di soluzione iodica e si osserva nuovamente al microscopio per constatare se vi è presenza di granuli di amido colorati.

b) *Determinazione quantitativa* (1). – Grammi 10 o 20 del campione, a seconda della maggiore o minore intensità della reazione iodica, contenuti in un bicchiere, si trattano con 50 cm.^{3} di una soluzione alcoolica di potassa caustica all'8% e si scalda su bagnomaria bollente avendo cura di coprire il bicchiere con un vetro da orologio, e di agitare spesso. Non appena che la massa è disciolta, si diluisce con due o tre volumi di alcool di 50° caldo; si lascia alquanto in riposo e poi si filtra attraverso un crogiolo di Gooch munito di amianto.

Il contenuto del crogiolo si lava un paio di volte a caldo con potassa alcoolica all'8% e poi con alcool di 50° fino a che il filtrato non reagisce più alcalino e rimane chiaro per aggiunta di acido acetico; si versa il precipitato così lavato nel bicchiere già usato per sciogliere la massa insieme a 60 cm^3. di una soluzione acquosa di potassa al 6% circa, si scalda su bagnomaria per mezz'ora, agitando frequentemente. Dopo raffreddamento, si porta il liquido al volume di 200 cm.^{3}, si fa depositare bene, quindi si prelevano 50 cm.^{3} che si versano in un bicchiere. Si acidifica con acido acetico e poi si aggiunge un egual volume di alcool di 96°; così tutto l'amido precipita. Si raccoglie il precipitato in un crogiolo Gooch tarato, lo si lava accuratamente con alcool di 50°, poi con alcool assoluto e infine con etere.

(1) MAYRHOFER, *Forschungsber*, III, 1896, pag. 141 e 429.

Il crogiolo si secca prima a 40°, poi a 100° fino a costanza di peso; poi si calcina e dopo raffreddamento si pesa di nuovo. La differenza fra le due pesate dà l'amido scevro di ceneri e di acqua. Per esprimere il valore trovato in fecola (che ordinariamente è quella aggiunta) si divide il valore trovato in amido per 0.8; per esprimerlo in farina di cereali si divide per 0.67.

Con questo metodo insieme all'amido vengono precipitate le piccole quantità di glicogeno che possono trovarsi negli insaccati; ordinariamente ciò non influisce in modo sensibile sui risultati, ma se fosse necessaria la separazione dell'amido dal glicogeno, specialmente in presenza di carne di cavallo, si seguirà il metodo di Mayrhofer modificato (V. oltre).

È da osservarsi inoltre che una parte dell'amido trovato può essere dovuta alle droghe adoperate nella preparazione dei prodotti; in tal caso per calcolare la quantità di amido aggiunto, si toglie 0.5% della quantità trovata.

6. Ricerca della carne di cavallo. – I metodi chimici per la ricerca della carne di cavallo si basano sulla ricerca e determinazione del glicogeno e sull'esame del grasso.

A) Ricerca e determinazione del glicogeno. – Si fanno nel seguente modo:

1. *Ricerca qualitativa.* – Bisogna distinguere, il caso in cui si abbia assenza o presenza di amido.

a) *In assenza di amido*: si prendono 50 gr. circa del campione e si fanno bollire prolungatamente con 200 cm.^{3} di acqua. Dopo raffreddamento si decanta, si tratta con acido nitrico diluito per precipitare le sostanze albuminoidi, e si filtra. Si versa un po' del liquido filtrato in un tubo di assaggio e si aggiungono poche gocce di una soluzione diluitissima di jodio in ioduro di potassio; in presenza di glicogeno il liquido si colora in rosso acceso, che scompare a 80–90° e compare nuovamente col raffreddamento.

Per l'apprezzamento dei risultati non devesi tener conto di colorazioni deboli e fugaci, perchè, oltre quella di cavallo, altre carni possono contenere piccole quantità di glicogeno. La colorazione deve essere netta e ben decisa; si ottiene tale colla carne fresca di cavallo e cogli insaccati che la contengono, se preparati di recente; col tempo il glicogeno va lentamente scomparendo e la reazione diventa sempre meno sensibile.

È da notare inoltre che questa colorazione non è caratteristica del glicogeno, ma è comune anche ad alcune destrine, le quali si comportano come il glicogeno anche col riscaldamento.

b) In *presenza di amido* la ricerca del glicogeno si può fare nel modo seguente:

Una porzione del campione è trattata con potassa alcoolica all'8% e scaldata a bagnomaria fino a dissoluzione della massa carnea. Si filtra alla pompa, si lava con alcool di 95° e freddo, poi si fa bollire

ciò che rimane sul filtro con alcool di 96°, che scioglie in parte il glicogeno e lascia indisciolto l'amido. Si filtra; il filtrato si evapora a bagnomaria, si riprende con poca acqua il residuo, e si fa la reazione del glicogeno con iodio nel modo già detto.

La ricerca del glicogeno in presenza di amido riesce assai difficile, e anche col metodo esposto si ottengono il più delle volte dei risultati incerti. In questi casi, per la ricerca della carne di cavallo è utile ricorrere alle ricerche biologiche, anzichè a quelle chimiche.

2. *Determinazione quantitativa.* – Si procede nel modo seguente (1): Grammi 50 del campione, liberato dal grasso eventualmente aderente, si pongono in un bicchiere con 150 cm.^{3} di potassa alcoolica (gr. 80 di idrato potassico in un litro di alcool di 90°), e si scaldano a bagnomaria, agitando spesso e tenendo coperto il bicchiere con un vetro da orologio, fino a che la massa carnea si è disciolta.

Al liquido ancora caldo si aggiungono 100 cm.^{3} di alcool di 50°, e, dopo raffreddamento, si separa per filtrazione il precipitato di glicogeno impuro. Il precipitato si lava con 30 cm.^{3} di potassa alcoolica calda, poi con alcool di 90° freddo, fino a che il filtrato non s'intorbida più per aggiunta di alcune gocce di acido cloridrico diluito; indi si tratta in un palloncino di 110 cm.^{3} con 50 cm.^{3} di potassa normale e si scalda per una mezz'ora a bagnomaria per sciogliere il glicogeno. Dopo raffreddamento si acidifica con acido acetico concentrato, si porta con acqua a 110 cm.^{3} e si filtra.

A 100 cm.^{3} del filtrato si aggiungono 150 cm.^{3} di alcool assoluto e dopo 12 ore si raccoglie il precipitato, costituito da glicogeno puro, su filtro tarato; si lava con alcool di 70° circa, poi con alcool assoluto e finalmente con etere; si secca prima a 40°, poi a 100° fino a costanza di peso. Moltiplicando il valore trovato per 2.2 si ottiene la percentuale di glicogeno.

Il glicogeno ottenuto dev'essere una polvere bianca, amorfa; la sua soluzione acquosa deve avere una forte opalescenza bianca, non deve ridurre il liquido di Fehling e con iodio deve colorarsi in rosso borgogna intenso.

Il metodo dà risultati attendibili solo in assenza di amido.

B) Esame del grasso. – Il grasso di cavallo differisce dal grasso degli altri animali per l'indice di rifrazione e il numero di iodio.

1. *Indice di rifrazione.* – Da gr. 50 del campione si separa il grasso o per semplice fusione a 100° o facendo bollire con acqua e se-

(1) Mayrhofer-Polenske: *Zeitschr. Unt. Nahr. und. Genussmittel*, 4, 1901, pag. 1101; 13, 1907, pag. 355.

parando lo strato di grasso. Questo si esamina al burrorifrattometro di Zeiss alla temperatura di 40° (V. art. Burro in questo Vol. pag. 375). Se l'indice supera 51.5 è probabile la presenza di carne di cavallo.

2. *Numero di iodio.* – Si estrae il grasso come nel caso precedente e si determina nel solito modo il numero di iodio (V. Cap. Sostanze grasse a pag. 407). Se il numero di iodio supera 70° si conclude per la presenza di carne di cavallo.

La constatazione della carne di cavallo per via chimica basata sulla ricerca e determinazione del glicogeno, sull'indice di rifrazione e il numero di iodio del grasso non può essere fatta in modo sicuro; la presenza di glicogeno e le costanti del grasso possono dare utili indizi, ma la prova definitiva può aversi soltanto ricorrendo ai metodi biologici (1). Nel caso dell'analisi degli insaccati il riconoscimento poi della carne di cavallo offre ancora maggiori difficoltà che non per la carne fresca, trattandosi il più delle volte di miscugli di carni diverse.

7. Ricerca e determinazione dei conservativi.

a) Cloruro di sodio. – Grammi 2 del campione finemente trinciato si mescolano intimamente con sabbia silicea ben lavata e pochi cm.^{3} di acqua, in una capsula di porcellana, fino ad avere una poltiglia omogenea. Si versa tutto in un matraccio, si aggiunge un po' d'acqua, e si fa bollire per pochi minuti per far coagulare le sostanze albuminoidi, fino a che il liquido è divenuto quasi incoloro. Si fa raffreddare, si porta tutto in un palloncino di 100 cm.^{3}, si lava il matraccio con piccole quantità d'acqua versando le acque di lavaggio nel palloncino che poi si porta a segno. Si filtra, e su porzioni del filtrato di 25 cm.^{3} ciascuna, si fa la determinazione del cloro col metodo di Charpentier-Volhard, procedendo nel solito modo (V. Vol. I, Acque potabili, pag. 28).

b) Nitrato di potassio. – Per la *ricerca qualitativa* si prendono circa 20 grammi della massa carnea essicata e si trattano con etere ordinario o etere di petrolio per asportare il grasso. La carne sgrassata si tratta poi con 20–30 cm.^{3} di acqua ben calda, si agita vivamente e si filtra. In una capsulina di porcellana si mettono un cristallo o due di brucina e poco acido solforico concentrato purissimo; si aggiunge poco a poco una certa quantità della soluzione da esaminare e se si ottiene una evidente colorazione rossa si conclude per la presenza di nitrati.

Per la *determinazione quantitativa* (2) si procede per via colorimetrica nel seguente modo:

Reattivi. – *a*) Gr. 0.25 di brucina cristallizzata si sciolgono in acido solforico concentrato esente di acido nitrico: la soluzione si fa in un

(1) Celli: *Man. dell'Igienista*, vol. I, parte 1ª, pag. 258.

(2) V. Tillmanns e Splittgerber: *Zeitschr. Unt. Nanhr. und. Genussmittel*, 23, 1912, pag. 49. – Noll: *Zeitschr. ang. Chem.*, 14, 1901, pag. 1317.

cilindro graduato di 100 cm.^{3}, nel quale si versa poi tanto acido solforico fino a raggiungere il segno. Questa soluzione deve essere preparata di recente.

b) Gr. 0.10 di nitrato potassico purissimo si sciolgono in poca acqua e poi si porta la soluzione a un litro.

c) Gr. 5 di cloruro mercurico si sciolgono in 100 cm.^{3} di acqua distillata, e alla soluzione si aggiungono 100 cm.^{3} di acido cloridrico al 2%.

Soluzioni tipo. – Per la determinazione si prepara una serie di soluzioni tipo, che vengono a costituire una scala cromatica. Si prendono cm.^{3} 5, 6, 7, 8, 9, 10 della soluzione *b*, si versano in capsule di porcellana e vi si aggiungono rispettivamente cm.^{3} 5, 4, 3, 2, 1 di acqua distillata (all'ultimo saggio della scala non si aggiunge acqua) e poi subito 20 cm.^{3} della soluzione *a*. Si agita per alcuni istanti e quindi si versano le miscele in altrettanti cilindri di vetro con tappo smerigliato; si aggiungono 70 cm.^{3} di acqua distillata e si agita. Questa scala cromatica deve prepararsi possibilmente al momento di eseguire il saggio per il confronto.

Modo di operare. – Si pesano gr. 50 del campione e si fanno bollire per mezz'ora con 200 cm.^{3} di acqua. Dopo raffreddamento si filtra per decantazione in un pallone di 500 cm.^{3} e sul residuo si ripete due o tre volte il trattamento precedente, adoperando ogni volta 100 cm.^{3} di acqua distillata e decantando i liquidi, indi si riempie il pallone con acqua distillata fino al segno.

Si prelevano 50 cm.^{3} del liquido torbido, cui si aggiungono 50 cm.^{3} della soluzione *c*, e si filtra. 10 cm.^{3} del liquido così ottenuto si versano in una capsula e vi si aggiungono subito 20 cm.^{3} della soluzione *a;* si agita, si versa la miscela in un cilindro di vetro delle dimensioni di quelli adoperati per fare la scala cromatica con la soluzione tipo, si aggiungono 70 cm.^{3} di acqua distillata e si agita nuovamente. La colorazione ottenuta si confronta con quelle delle soluzioni tipo suddette, e così si stabilisce facilmente la quantità di nitro contenuta nel liquido, e quindi nella sostanza in esame.

Se la colorazione ottenuta è più intensa dell'ultimo saggio della scala cromatica, ciò significa che il liquido in esame contiene più di gr. 0.001 di nitrato per 10 cm.^{3}; in tal caso si diluisce con acqua distillata il liquido stesso per portarlo nelle condizioni volute.

Il metodo è rapido e dà risultati abbastanza esatti per la pratica.

c) Acido borico. – Per la *ricerca qualitativa* si prendono gr. 10 o gr. 20 del campione, si inceneriscono nel solito modo, previa aggiunta di alcuni cm.^{3} di una soluzione di carbonato sodico al 20%. Le ceneri,

esenti di carbone, si trattano con 5 cm.^{3} di acido cloridrico diluito al 10%; la soluzione si versa in un tubo d'assaggio, e la capsula si lava con 15 cm.^{3} di alcool di 95°, versando il liquido di lavaggio nel tubo. Si aggiungono quindi 15 cm.^{3} di acido cloridrico concentrato (D = 1.19) e nella miscela ben raffreddata si versano 0.2 cm.^{3} di una soluzione di curcumina al 0.1% (1). Si agita, si lascia in riposo per mezz'ora all'oscuro e poi si osserva la colorazione del liquido. Se è presente acido borico essa va dal bruno debole (tracce minime di acido) al rosa sino al rosso; se l'acido borico non è presente il liquido rimane colorato in giallo.

La *determinazione quantitativa* si fa colorimetricamente procedendo nello stesso modo come è detto sopra per la prova qualitativa, ma partendo da una quantità pesata di campione. La colorazione del liquido per l'aggiunta di curcumina si confronta (in modo simile alla determinazione del nitrato di potassio) con una scala cromatica preparata facendo, in diversi tubi da saggio numerati, la stessa reazione nelle precise condizioni di acido, di alcool e di soluzione di curcumina, su soluzioni appositamente preparate e contenenti quantità determinate di acido borico (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, ecc., %).

Questo metodo è rapido ed abbastanza esatto. Nel caso di prodotti contenenti forti quantità di sale questo si deposita al fondo del tubo da saggio dopo il trattamento con alcool ed acido cloridrico, ma non ha influenza sull'apprezzamento delle colorazioni.

d) Formaldeide. – Si può ricercare qualitativamente con uno dei due saggi seguenti:

1) Grammi 5 di campione si agitano vivamente in un matraccio con 10 cm.^{3} di acqua calda; si filtra per tela, spremendo bene il residuo. In 5 cm.^{3} del liquido filtrato si scioglie un granello di cloridrato di fenilidrazina; alla soluzione ottenuta si aggiungono 3 o 4 gocce di una soluzione al 5% di nitroprussiato sodico e infine una diecina di gocce di soluzione di soda caustica al 10%. In presenza di aldeide formica si osserva subito una bella colorazione azzurra più o meno intensa, che si mantiene inalterata per lungo tempo (*Reazione di Rimini*) (2).

2) Grammi 50 del campione si mescolano con egual peso di una soluzione di acido fosforico al 20%; poi si distilla fino a raccogliere

(1) La curcumina si può preparare nel seguente modo: Grammi 30 di polvere di curcuma (Curcuma longa) si seccano a 100°, poi si trattano per quattro ore in apparecchio a spostamento con etere di petrolio. La polvere seccata e sgrassata si estrae, nello stesso apparecchio, con 100 cm.^{3} di benzolo per la durata di 8-10 ore. Il liquido benzolico di estrazione così ottenuto si fa raffreddare; si deposita lentamente la curcumina sotto forma di minuta polvere cristallina di color giallastro.

Per fare le soluzioni per i saggi o per preparare le cartine di curcumina si sciolgono gr. 0,10 di curcumina in 100 cm.^{3} di alcool di 90°.

(2) *Ann. di farmacoterapia e chimica*, 1898, n. 3.

circa 30 cm.^{3} di distillato. A questo si addiziona circa gr. 0.1 di peptone (1); in 10 cm.^{3} della soluzione si versa una goccia di cloruro ferrico al 5%, e poi si aggiungono cautamente 10 cm.^{3} di acido solforico concentrato. In presenza di aldeide formica si osserva un anello colorato in violetto scuro; agitando, il liquido si colora in violetto se la quantità di formaldeide è discreta, si colora invece in violetto tendente al rosso se la formaldeide è in piccolissima quantità.

e) Anidride solforosa e derivati. – Se l'anidride solforosa è in quantità rilevante, basta l'odorato per svelarne la presenza. Se invece è in quantità così piccola da non distinguerne nettamente l'odore e in qualunque altro caso di *ricerca qualitativa* si procede nel modo seguente:

Circa 50 gr. del campione si mescolano intimamente in un palloncino con 10 cm.^{3} di acido fosforico al 25%. Si chiude il palloncino con un tappo di sughero, adattando fra questo e il collo del recipiente una strisciolina di carta amido iodurata inumidita all'estremità rivolta verso la massa carnea, da cui deve distare 1 cm. circa. Se entro alcuni minuti non si nota alcuna colorazione sulla striscia di carta, allora si scalda il palloncino a bagnomaria fino a che ne ha preso la temperatura e poi si fa raffreddare lasciandolo a sè. Se dopo una mezz'ora si nota una colorazione azzurra nella strisciolina di carta, si conclude per la presenza di anidride solforosa, solfiti o bisolfiti.

Quando il saggio qualitativo sia riuscito positivo e si richieda una *determinazione quantitativa* si procede come segue:

In un palloncino si pesano gr. 50 di carne, si spappolano con 100 cm.^{3} di acqua bollita e si addizionano con 20 cm.^{3} di acido fosforico al 25%. Si chiude il palloncino con un tappo a due fori, per uno dei quali passa un tubo di vetro che pesca nel liquido e che serve a far passare una corrente di anidride carbonica, e per l'altro foro un tubo collegato con un refrigerante che pesca a sua volta in 100 cm.^{3} di soluzione di iodio in ioduro di potassio (2). Si distilla circa la metà del liquido contenuto nel palloncino, e nel distillato, acidificato con acido cloridrico, si precipita l'acido solforico con cloruro di bario, procedendo poi nel solito modo. 1 gr. di $BaSO_4$ = gr. 0.2748 di SO_2.

f) Fluoruri. – In una capsula di platino, si pesano gr. 25 del campione; si aggiunge una certa quantità di latte di calce, si secca a bagnomaria, si incenerisce, e poi si versano le ceneri in un piccolo cro-

(1) Può usarsi anche il latte fresco; in questo caso si addizionano al distillato 30 cm.^{3} di latte e poi si procede come è detto in appresso.

(2) La soluzione si prepara sciogliendo gr. 5 di iodio puro e gr. 7,5 di ioduro di potassio in un litro di acqua.

giolo di platino. Si inumidiscono le ceneri con poche gocce di acqua e poi si versa 1 cm.^{3} di acido solforico concentrato; si copre il crogiolo con un vetro da orologio spalmato inferiormente con cera, con delle incisioni, e si scalda su cartone di amianto, osservando infine se il vetro è rimasto attaccato dall'acido fluoridrico nei punti scoperti.

g) Acido salicilico. – 10 gr. di carne si trattano con 20 cm.^{3} di alcool, agitando bene; dopo alcuni minuti si filtra e si aggiungono al filtrato poche gocce di una soluzione diluita di cloruro ferrico: se il liquido si colora in rosso violetto è presente acido salicilico o uno dei suoi derivati.

Nel caso si ottenesse un risultato un po' dubbio, e ciò può avvenire quando l'acido salicilico è in piccolissima quantità, allora si ripete la ricerca nel modo seguente (1):

Si pesano in un bicchiere circa 50 grammi di carne, e ad essi si addiziona tanta soluzione di carbonato sodico al 2% fino ad ottenere una poltiglia omogenea. Si lascia riposare alquanto e poi si tiene per una mezz'ora il bicchiere, coperto da un vetro da orologio, su bagnomaria bollente, avendo cura di agitare frequentemente. Si filtra la massa ancora calda attraverso un pezzo di tela, spremendo bene il residuo; al liquido filtrato si aggiungono 5 grammi di cloruro di sodio, e dopo acidificazione con acido solforico diluito, si riscalda fino ad incipiente ebollizione. Dopo raffreddamento si filtra; si versa il filtrato in un separatore, si aggiunge un egual volume di una miscela a parti eguali di etere e di etere di petrolio e si agita vivamente. Si separa il liquido acquoso, si lava due o tre volte la soluzione eterea con 5 cm.^{3} di acqua e poi si filtra per filtro asciutto raccogliendo il filtrato in una capsula di porcellana. Si aggiunge 1 cm.^{3} di acqua e si fa evaporare la soluzione eterea a debole calore. Al residuo si addizionano alcune gocce di una soluzione di cloruro di ferro a 0.05%, preparata di recente. In presenza di acido salicilico si forma la carratteristica colorazione violetta.

h) Acido benzoico (2). – Grammi 50 di carne sono trattati in un bicchiere con 100 cm.^{3} di alcool al 90%; si agita vivamente, si acidifica con acido solforico e si lascia a sè per mezz'ora, indi si filtra attraverso un pezzo di tela spremendo bene il residuo. Il liquido, reso alcalino con potassa, si riscalda a bagnomaria fino ad eliminazione dell'alcool, si aggiungono 5 grammi di cloruro sodico, si acidifica con acido solforico diluito, e si scalda fino ad incipiente ebollizione. Dopo raffreddamento si filtra, si agita con etere il filtrato, si lava con acqua la solu-

(1) Beythien: *Handbuch der Nahrungsmittel Untersuchungen*, vol. I, pag. 104.
(2) Fischer-Gruenert, *Zeitschr. Unt. Nahr. und. Genussmittel*, 17, 1909, pag. 721.

zione eterea e poi si fa evaporare l'etere a debole calore. Sul residuo si fanno le seguenti reazioni dell'acido benzoico:

1. Una parte del residuo ottenuto si scioglie in poca acqua, vi si aggiunge una goccia di soluzione di cloruro ferrico al 2.50% e una goccia di acqua ossigenata al 3% diluita con 9 volumi di acqua e si scalda a bagnomaria. Se si forma colorazione violetta vi era acido benzoico presente (ossidazione ad acido salicilico).

2. Un'altra parte del residuo si scioglie in alcune gocce di soda caustica, si acidifica, si versa il liquido in un vetro da orologio, si aggiunge un granello di amalgama di sodio, e si copre con un secondo vetro da orologio. Dopo un po' di tempo, cioè appena avvenuta la riduzione, si svolge distintamente l'odore di aldeide benzoica anche in presenza di appena 1 mg. di acido benzoico.

8. Ricerca delle sostanze coloranti. – Le sostanze coloranti si aggiungono talvolta per mascherare i difetti dell'alterazione, nei prodotti di pizzicheria (carni salate, insaccati, ecc.). La loro ricerca si fa nel modo già indicato per le carni (n. 7, pag. 329).

***

La composizione degli insaccati è assai variabile a seconda dei tipi e provenienze. Quella di alcuni tipi italiani si trova nella Tabella XXXII. In questi insaccati non fu mai rilevata la presenza di adulteranti, come amido, sostanze coloranti, ecc., e di antisettici. L'acido borico fu riscontrato soltanto in alcuni prodotti (0.014, 0.020, 0.018%). A questo proposito è da tener presente che non di rado il cloruro di sodio che si adopera per la salagione dei prodotti contiene naturalmente piccole quantità di acido borico; da esperienze eseguite risulta che la quantità di acido borico contenuta nei prodotti di salumeria e derivante dal sale adoperato non supera il 0.02% (1).

(1) VILLAVECCHIA-BARBONI: Sulla composizione dei prodotti di salumeria italiani, ecc., *Ann. del Lab. chim. Centrale Gabelle*, Vol. VI, pag. 27.

Tabella XXXII.

Esempi di composizione di prodotti di salumeria italiani.

N° d'ordine	Denominazione e provenienza	Acqua	Azoto	Grasso	Sostanze azotate per differ.	Sostanze azotate N × 6.25	Ceneri	Cloruro sodico	Osservazioni
1	Salame Felino	24.95	5.76	32.30	36.55	36.00	1.65	4.65	—
2	Spalla	27.62	2.56	47.70	16.60	16.00	1.04	7.03	—
3	Prosciutto	28.10	2.75	46.30	17.30	17.18	1.85	6.85	—
4	Luganega di Monza	44.00	1.87	40.25	12.67	11.68	1.08	2.00	Salsiccia da cuocere
5	Salamini Verzi (Milano)	45.80	2.27	35.20	15.19	14.19	0.96	2.85	Si usano cotti
6	Luganeghini all'aglio (Milano)	36.20	2.39	43.50	14.99	14.94	0.81	4.50	Contiene aglio, pepe in abbondanza
7	Luganeghini all'aglio (Milano)	41.50	2.49	35.35	17.45	15.60	0.90	4.80	
8	Mortadella di fegato (Milano)	30.30	2.80	46.00	19.30	17.50	1.14	3.26	Si conserva poco
9	Bresaola di Chiavenna	32.80	6.48	15.50	41.60	40.50	2.00	8.10	È spalla di vaccina
10	Coppa di Ravenna	21.80	3.82	50.00	21.06	20.68	1.04	6.10	—
11	Culatello di Parma	30.22	6.42	29.00	40.46	40.12	1.16	7.50	—
12	Zampone di Modena	40.80	3.46	32.40	22.70	21.65	1.06	3.04	—
13	Salame fresco di Brianza	25.80	4.17	40.70	26.84	26.06	1.30	5.36	—
14	Mortadella di Bologna, 1ª qual	42.51	2.80	34.60	18.06	17.50	1.02	5.00	—
15	Mortadella di Bologna, 2ª qual.	37.44	3.39	35.00	22.54	21.18	0.94	4.67	—
16	Mortadella di Bologna, 3ª qual.	43.40	2.31	35.76	15.23	14.43	1.04	6.10	—
17	Capicollo di Napoli	15.25	3.19	54.16	23.19	20.00	0.65	6.75	—
18	Salame di Nola	28.41	3.40	38.45	21.64	21.25	1.21	10.29	—
19	Salsiccia secca Napoli	13.42	3.66	47.98	24.27	22.87	1.45	7.10	—
20	Cirisi (Napoli)	16.50	5.36	37.00	34.79	33.50	1.21	10.50	—
21	Finocchiona (Firenze)	27.10	3.17	44.90	20.56	19.81	1.07	6.37	—
22	Salame toscano (Lucca)	18.34	4.11	47.80	25.94	25.60	1.21	6.71	—
23	Salame toscano (Pisa)	18.90	3.90	46.10	26.03	24.37	0.94	8.03	—
24	Salame di Genova	26.07	3.42	44.36	23.27	21.37	1.06	5.24	—
25	Cotechino (Ancona)	25.30	3.25	47.78	20.31	21.62	1.09	4.21	—
26	Lonza (Ancona)	21.50	3.38	47.50	21.12	21.98	1.02	8.00	—
27	Ciavuscoli (Ancon	14.60	4.02	52.12	25.12	25.53	1.10	6.05	—
28	Salame di Alessandria	29.30	—	37.40	25.29	—	1.87	6.14	Barboni (da lavoro inedito)
29	Salame di Alessandria	26.90	—	34.90	30.80	—	1.39	6.01	id. id.

ESTRATTO DI CARNE

Gli estratti di carne sono gli estratti acquosi, più o meno concentrati della carne muscolare liberati dalle sostanze albuminoidi coagulabili. Essi contengono dunque, in un volume più o meno ridotto, tutti i principi solubili nell'acqua della carne muscolare, e si presentano all'aspetto come una massa consistente, di color bruno rossastro, di sapore un poco acre, di odore speciale, non sgradevole (*Estratti tipo Liebig*).

Oltre l'estratto di carne genuino si trovano in commercio degli estratti di carne mescolati con estratti vegetali (*Estratti misti*), oppure estratti formati da fermenti, caseine idrolizzate ed estratti vegetali vari, o da soli estratti vegetali.

L'analisi degli estratti di carne ha i medesimi scopi dell'analisi della carne fresca e degli insaccati; con essa si deve stabilire la composizione e il valore alimentare degli estratti, nonchè riconoscerne le sofisticazioni e la presenza degli antisettici. Negli estratti di carne tipo Liebig si devono sempre determinare l'acqua, le ceneri, il potassio, il grasso, l'azoto totale e fare la ricerca del nitro e degli antisettici. Oltre a queste ricerche, è spesso utile determinare le varie forme di combinazione dell'azoto, e specialmente la creatinina e l'ammoniaca (Vedi ai n. 7, 8, 9). Negli estratti misti, oltre le determinazioni dell'acqua, ceneri, potassio, ecc., devesi sempre fare la ricerca della creatinina e degli estratti di fermenti (Vedi ai n. 9 e 10).

1. Determinazione dell'acqua. – Gli estratti sono tolti dal recipiente e mescolati intimamente, specialmente se sono liquidi. Se ne pesano gr. 2-3, se trattasi di estratti solidi o sciropposi, o gr. 10 se liquidi, in una capsula di porcellana piatta, piuttosto grande, previamente pesata insieme a 40 gr. di sabbia ben lavata e ad una bacchetta di vetro. Si mescola la massa mediante la bacchetta, aggiungendo un poco di acqua se l'estratto non è già liquido e si scalda su bagnomaria bollente, continuando a rimescolare di tanto in tanto la massa, finchè questa non assume un aspetto omogeneo. Si pone allora la capsula in stufa ad aria riscaldata a 100–105° e vi si tiene fino a costanza di peso. Le pesate devono farsi il più rapidamente possibile.

2. Determinazione delle ceneri. – In una capsula di platino si pesano 10 grammi circa di estratto (oppure una quantità maggiore se questo è liquido) e si inceneriscono cautamente nel modo già indicato per le carni.

3. Analisi delle ceneri. – Nelle ceneri si determinano ordinariamente l'acido solforico, il potassio, che si calcola come ossido, l'acido fosforico e il cloro nel seguente modo:

a) Determinazione dell'acido solforico. – Si pesano gr. 0.3 circa delle ceneri precedentemente ottenute, si trattano in un bicchiere con poco acido cloridrico concentrato, si scalda, si diluisce con acqua, poi si aggiunge cloruro di bario in leggero eccesso. Si fa depositare il precipitato, si filtra, si lava; il filtrato e le acque di lavaggio servono per la determinazione susseguente *b*. Il precipitato di solfato di bario si pesa procedendo nel modo consueto, e dalla sua quantità si deduce quella dell'acido solforico contenuto nelle ceneri.

b) Determinazione del potassio. – Il filtrato e le acque di lavaggio dell'operazione precedente, raccolti in capsula di porcellana, si fanno evaporare a b. m. fino a secchezza. Si riprende il residuo con acqua; nella soluzione, versata in un bicchiere, si aggiunge acqua di barite e si fa bollire moderatamente per un certo tempo. Si filtra, e nel filtrato si versa ammoniaca in leggero eccesso,poi carbonato ammonico, e una piccola quantità di ossalato ammonico; si filtra di nuovo, si lava con acqua distillata, si raccolgono i filtrati in una capsula di porcellana e si evaporano fino a piccolo volume. Il liquido così concentrato si filtra se occorre, si versa in capsula di platino, si lava bene la capsula di porcellana con piccole quantità di acqua, e si aggiungono le acque di lavaggio nella capsula di platino. Indi si evapora fino a secchezza; il residuo si calcina cautamente alla fiamma per eliminare completamente i sali ammoniacali. A questo punto è consigliabile di riprendere il residuo con pochissimo acido cloridrico diluito e di ripetere i trattamenti con barite e coi sali di ammonio, usando però quantità assai minori di reattivi della volta precedente.

Il residuo del tutto esente di sali ammoniacali si può pesare per avere la totalità dei cloruri alcalini. Nella capsula stessa si versa poi della soluzione di cloruro platinico, si evapora fin quasi a secco, si aggiunge alcool di 90–96°, si rimescola accuratamente con una bacchetta di vetro, e infine si raccoglie il cloroplatinato potassico su filtro tarato; il filtrato dev'essere colorato in giallo carico. Si lava bene con alcool di 80–90°, si secca a 130° e poi si pesa.

Moltiplicando per 0.194 il valore trovato si ha la quantità di potassio calcolato come ossido che si riferisce a 100 di estratto.

Se si sono pesati i cloruri alcalini, togliando dal peso totale il cloruro di potassio, calcolato dall'ossido, si ottiene anche la quantità di cloruro di sodio.

c) Acido fosforico. – Per la determinazione dell'acido fosforico e del cloro si prepara una nuova quantità di ceneri, partendo da gr. 10 di estratto con aggiunta di carbonato sodico. Alle ceneri si aggiunge acido nitrico in leggero eccesso, si scalda e poi si evapora fino a secco; si riprende il residuo con acido nitrico diluito e con acqua

distillata si porta la soluzione a un volume determinato, per esempio a 500 cm.^{3}.

Su una parte aliquota di questa soluzione (100 o 150 cm.^{3}) si fa la determinazione dell'acido fosforico col metodo del molibdato ammonico e sotto forma di pirofosfato magnesiaco.

d) Cloro. – Su altra parte aliquota della stessa soluzione ottenuta in *c* si determina il cloro seguendo il metodo per pesata.

4. Ricerca del nitrato di potassio. – Grammi 5 circa di estratto (gr. 15 se questo è liquido) si stemperano in 20 cm.^{3} di acqua distillata, si aggiungono 10 cm.^{3} di acido solforico al 20%, e poi si sottopone il miscuglio alla distillazione raccogliendo il distillato in 10–20 cm.^{3} di soluzione diluita di bicarbonato sodico. Si continua la distillazione finchè la sostanza nel palloncino non comincia a tumultuare; si evapora il distillato fino a piccolo volume, si acidifica con acido solforico diluito e sul liquido così ottenuto si fa la ricerca dell'acido nitrico con solfato ferroso o con brucina coi soliti metodi (V. anche a pag. 334).

La reazione per quantità di nitrato di potassio superiori a 0.10% è ben netta ed intensa; non dovrà tenersi conto di una debole colorazione con brucina di un anello debolmente colorato con solfato ferroso, perchè gli estratti possono contenere tracce di anidride nitrica proveniente dalle acque che hanno serfvito alla loro preparazione. Tale quantità di anidride nitrica non arriva mai a gr. 0.10% di estratto.

5. Determinazione del grasso. – Si fa nel modo già detto per le carni, estraendo con etere o con etere di petrolio la sostanza secca ottenuta al num. 1 (V. pag. 327).

Questa determinazione è superflua nel caso che gli estratti si sciolgano completamente nell'acqua dando un liquido limpido.

6. Determinazione dell'azoto totale. – Si fa seguendo il metodo già indicato a carni (V. pag. 327) su una quantità di estratto che corrisponda a non più di un grammo di sostanza secca.

7. Determinazione delle varie forme di combinazione dell'azoto. – Può essere utile talvolta lo stabilire le percentuali di alcuni composti azotati, ciò che si fa rispettivamente per le diverse forme nel seguente modo:

a) Albuminoidi insolubili. – Si pesano gr. 10–20 del campione se questo è liquido o sciropposo, gr. 25–50 se è liquido, e si sciolgono in 100–200 cm.^{3} di acqua fredda. Se la soluzione non è completa, si filtra per filtro tarato e si lava il residuo rimasto sul filtro con acqua distillata. Il liquido filtrato serve per la determinazione susseguente *b*;

il residuo insolubile (1) si secca e si pesa. Su di esso si può fare la determinazione dell'azoto col metodo Kjeldhal nel modo già indicato per le carni; il numero ottenuto moltiplicato per 6.25 dà la quantità di albuminoidi insolubili presenti nella quantità di estratto pesato.

b) Albumina coagulabile. – Il liquido separato dal residuo insolubile come è detto nel caso precedente o direttamente la soluzione acquosa dell'estratto, se questo è tutto solubile, si acidifica leggermente con acido acetico e si scalda all'ebollizione. Si separano i fiocchi di albumina eventualmente formatisi, si lavano sul filtro con acqua calda, si seccano e poi su di essi si determina l'azoto col metodo di Kjeldhal. Moltiplicando la quantità di azoto trovata per 6.25 si ha la quantità di albumina coagulabile.

c) Albumosi. – Il liquido separato dall'albumina coagulabile, colle acque di lavaggio, come è detto in *b*, si porta, dopo raffreddamento, al volume di 500 cm.^{3} con acqua distillata. Si prendono 50 cm.^{3} di questo liquido e si procede alla determinazione degli albumosi col metodo seguente (2):

Si acidificano i 50 cm.^{3} di soluzione con acido solforico diluito, si aggiunge tanto solfato di zinco finamente polverizzato fino a che il liquido ne sia saturo, facendo in modo che una parte assai piccola del sale rimanga indisciolta. Gli albumosi, che si separano alla superficie del liquido, sono raccolti su di un filtro, lavati con soluzione satura di solfato di zinco leggermente acidificata con acido solforico e seccati in stufa. Su di essi si determina l'azoto nel solito modo; la quantità trovata di azoto, moltiplicata per 6.25, dà la quantità di albumosi contenuti nell'estratto.

È da tener presente che nella quantità di azoto trovata può essere contenuta anche quella dovuta alla gelatina eventualmente aggiunta all'estratto, essendo questa, al pari degli albumosi, precipitata dal solfato di zinco.

d) Azoto delle basi della carne. – Al liquido separato dal precipitato degli albumosi come è detto in *c*, si aggiunge tanta soluzione di fosfotungstato sodico (3) fortemente acidificata con acido solforico fino a che non si ottiene più precipitato. Si lascia in riposo per 12 ore, si filtra, si lava con acido solforico diluito, e poi il filtro col suo contenuto ancora umido si trattano con acido solforico concentrato

(1) Il residuo si può esaminare al microscopio per constatare l'eventuale presenza di granuli di amido. Se la ricerca è positiva, si può calcolare approssimativamente la quantità di amido togliendo dal residuo pesato la quantità di albuminoidi determinati nel modo detto appresso.

(2) Bömer, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1895, pag. 568.

(3) Gr. 120 di fosfato sodico e 200 gr. di tungstato sodico sciolti in acqua distillata, portando il volume ad un litro.

per la determinazione dell'azoto seguendo il metodo di Kjeldhal. Dalla quantità di azoto trovata si toglierà quella in forma di ammoniaca che si determina come è detto in *e*.

Con questo metodo insieme alle basi precipitano anche i peptoni eventualmente presenti; in questo caso la quantità di azoto trovata è dovuta alle basi e ai peptoni, complessivamente.

e) Ammoniaca. – 200 cm.^{3} della soluzione preparata in *c* per la determinazione degli albumosi si diluiscono con acqua distillata fino a volume doppio circa; si aggiunge una certa quantità di magnesia calcinata, si agita e si distilla. Nel distillato si determina l'ammoniaca con acido N/10 nel solito modo.

8. Ricerca dei peptoni. – Gr. 4–5 di estratto si sciolgono in poca acqua, si filtra se occorre, si separano gli albumosi con solfato di zinco nel modo già indicato, si filtra e nel liquido filtrato si precipita lo zinco con carbonato sodico. Al liquido, esente di zinco, si addiziona acido solforico fin quasi a neutralizzazione, e poi si fa evaporare a bagnomaria fino a che si nota la cristallizzazione del solfato sodico. Dopo raffreddamento si separa il sale depositatosi dal rimanente del liquido; a questo si aggiunge soda caustica in eccesso e alcune gocce di una soluzione all'1% di solfato di rame. In presenza di peptoni il liquido si colora in rosso violaceo.

9. Ricerca e determinazione della creatinina. – Questa ricerca è importante per constatare la presenza dell'estratto di carne nei vari preparati industriali a base di estratti vegetali, di fermenti, ecc.

A) Ricerca qualitativa. – Grammi 10 circa di estratto solido o gr. 20 di estratto liquido si sciolgono in 100 cm.^{3} di acqua; la soluzione si scalda fino all'ebollizione per coagulare l'albumina eventualmente presente, poi si raffredda fino a temperatura ambiente. Si aggiunge poco a poco dell'acetato di piombo fino a che non si ottiene più alcun precipitato; si filtra, il filtrato si spiomba con idrogeno solforato, si filtra di nuovo e si concentra fino a piccolo volume. Nel liquido ottenuto si ricerca la creatinina mediante una di queste reazioni:

a) Alla soluzione alquanto diluita si aggiungono alcune gocce di una soluzione preparata di recente e diluitissima di nitroprussiato sodico (D = 1.003) e poche gocce di soda caustica: in presenza di creatinina il liquido assume una colorazione rosso rubino, che poco dopo passa al giallo. Se nel liquido divenuto di color giallo si versa acido acetico in eccesso e si riscalda, il liquido diviene verdastro poi azzurro con formazione di bleu di Prussia (1).

(1) Weyl: *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 11, 1878, 2175.

b) Al liquido si aggiunge un poco di soluzione acquosa di acido picrico e alcune gocce di soda caustica diluita: in presenza di creatinina si nota subito una colorazione rossa, persistente per diverse ore, che diviene gialla per aggiunta di acidi (1).

Questa ultima reazione si ha anche se sono presenti acetone, etere acetacetico, idrogeno solforato, glucosio ed altri zuccheri, ecc., quindi, per ricerche accurate e quando si voglia determinare la quantità di creatinina, è consigliabile di seguire il metodo descritto in appresso basato sempre sulla reazione coll'acido picrico, ma modificato in modo da eliminare le cause di errore.

B) Determinazione quantitativa. – Si può fare col seguente metodo colorimetrico, basato sulla reazione coll'acido picrico (2) di sopra accennata.

Reattivi. – Si preparano le seguenti soluzioni:

a) Gr. 1.2 di acido picrico si sciolgono in 100 cm.^{3} di acqua;

b) Soluzione di soda caustica al 10%;

c) Soluzione N/2 di bicromato potassico (3);

d) Soluzione di permanganato potassico all'1%;

e) Acqua ossigenata al 3%, contenente 1 cm.^{3} di acido acetico per ogni 100 cm.^{3} di liquido.

Modo di operare. – Gr. 10 di sostanza si sciolgono in 100 cm.^{3} di acqua distillata e dopo ebollizione si filtra per separare la massima parte del grasso. Si prendono 10–20 cm.^{3} del liquido filtrato e si versano in un palloncino, diluendo con acqua distillata fino al volume di 75 cm.^{3} circa; a questa soluzione si aggiunge goccia a goccia il permanganato potassico all'1%, fino a che il liquido assume una colorazione permanente rosso bruna (Malaga). Se il prodotto non contiene sale si adopera la soluzione di permanganato che contenga gr. 2.50% di cloruro sodico puro. Si aggiunge poi goccia a goccia l'acqua ossigenata fino a che il liquido soprastante agli ossidi del manganese formatisi non ha preso un color giallo paglierino.

Si scalda a bagno-maria per 5–10 minuti per separare bene il precipitato poi si filtra su filtro d'amianto e si lava bene con acqua calda finchè il filtrato non dà più la reazione dei cloruri. Il liquido filtrato, che è quasi incoloro, si versa in una capsula di porcellana e si evapora

(1) Jaffé: *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 10, 1886, 399.

(2) Sudendorf u. Lahrmann: *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, XXXIX, 1915, pag. 1.

(3) Secondo le esperienze di diversi autori questa soluzione presenta la stessa colorazione di un liquido a base di creatinina preparato nel seguente modo: Gr. 0.010 di creatinina si sciolgono in poca acqua, poi si addizionano 15 cm.^{3} della soluzione di acido picrico, *a*, e 5 cm.^{3} di soda caustica; si lascia in riposo per 5′ e poi si porta la soluzione a 500 cm.^{3} Questa soluzione e quella N/2 di bicromato sono tali per intensità di colorazione che portate al colorimetro, uno strato dello spessore di mm. 8.1 della prima corrisponde a millimetri 8 della seconda. Perciò nella determinazione della creatinina per via colorimetrica, basta preparare semplicemente, come tipo di confronto, la soluzione N/2 di bicromato,

a bagno-maria fino a secco. Il residuo ripreso con poca acqua si versa in un pallone di 500 cm.^{3} (si adoperano 20 cm.^{3} di acqua in tutto), si aggiunge 10 cm.^{3} di soda caustica al 10% e 20 cm.^{3} della soluzione di acido picrico. Si lascia in riposo per 5 minuti, poi con acqua distillata si riempie il pallone fino al segno.

La soluzione così preparata si porta al colorimetro di Dubosq, nel quale serve di confronto lo strato di mm. 8 di soluzione di bicromato potassico. Si ottiene nel modo consueto l'uguaglianza di colorazione e poi si fa la lettura alla scala; se si sono letti *a* mm., la quantità di creatinina (α) contenuta in un grammo di estratto sarà data dalla formula:

$$\alpha = \frac{8.1 \times 10}{a}$$

10. Determinazione della creatina. – Se oltre la creatinina, si vuol determinare anche la creatina, si procederà nel modo seguente:

Gr. 10 di estratto si sciolgono in 100 cm.^{3} di acqua e dopo ebollizione si filtra per separare il grasso. Si versano 10–20 cm.^{3} del liquido filtrato in una capsula di porcellana della capacità di circa 75 cm.^{3}, si aggiungono 10 cm.^{3} di una soluzione normale di acido cloridrico e poi si evapora a bagno-maria fino a secco, ciò che richiede 2 ore circa di tempo. Il residuo nerastro viene ripreso con acqua e neutralizzato esattamente con soluzione N/2 di soda caustica seguendo il metodo alla tocca. Il liquido neutralizzato si versa in un palloncino, si diluisce con acqua fino a 75 cm.^{3}, si aggiunge poi il permanganato potassico procedendo esattamente nel modo già descritto precedentemente per la determinazione della creatinina.

Questa determinazione dà la creatinina totale (creatinina preesistente più quella proveniente dalla trasformazione della creatina per azione dell'acido cloridrico), perciò conoscendo già la quantità di creatinina preesistente (V. sopra al n. 9), per differenza si ha la quantità di creatinina proveniente dalla trasformazione della creatina. Moltiplicando questa differenza per 1.16 si ha la quantità di creatina contenuta in un grammo di estratto.

11. Ricerca degli estratti di fermenti. – Gli estratti di fermenti contengono principalmente notevoli quantità di corpi xantinici, (xantina, adenina, carnina, ecc.), ma a differenza degli estratti di carne non contengono creatina e creatinina. Riesce quindi facile di constatare la presenza di estratto di carne nei miscugli di questo con estratto di fermenti; ma non altrettanto facile è il quesito inverso, che è quello che si presenta comunemente, di constatare cioè la presenza degli estratti di fermenti negli estratti di carne. Dei diversi metodi proposti,

alcuni dei quali empirici, il solo che possa dare risultati attendibili è quello proposto da Micko (1), il quale si basa sulla ricerca di una sostanza particolare, della natura delle gomme, che si trova solamente negli estratti di fermenti. Il metodo di Micko è il seguente:

Una certa porzione di estratto si scioglie in tre parti di acqua calda, indi vi si aggiunge ammoniaca in leggero eccesso. Si separa per filtrazione il precipitato formatosi, e dopo raffreddamento a temperatura ambiente, si aggiunge al filtrato un eccesso di una soluzione ammoniacale di rame preparata di recente (100 cm.^{3} di una soluzione al 13% di solfato di rame mescolati con 150 cm.^{3} di ammoniaca e con 300 cm.^{3} di soda caustica al 14%).

In presenza di estratti di fermenti si forma un denso precipitato, che si raccoglie in una massa compatta. Si filtra attraverso tela e, dopo forte spremitura, si scioglie il precipitato in acqua acidulata con poco acido cloridrico; alla soluzione ottenuta si aggiunge tre volte il suo volume di alcool. Si ottiene così una sostanza, che, allo stato secco è una polvere finissima solubile in acqua, dando un liquido limpido, con forte potere adesivo e con potere rotatorio specifico $[\alpha]_D = 90.1$, e che per azione degli acidi si trasforma in uno zucchero a debole potere rotatorio destrogiro, che riduce il liquido di Fehling e che fermenta.

Gli estratti di carne puri non danno col procedimento su descritto alcun precipitato o intorbidamento, mentre un estratto che contenga solo il 10% di estratto di fermenti dà già un abbondante precipitato.

12. Estratto alcoolico secondo Liebig. – Per quanto assai discusso, ecco l'originario metodo di Liebig per l'apprezzamento delle sostanze insolubili in alcool di 80°:

Grammi 2 di estratto sono sciolti in un bicchiere con 90 cm.^{3} di acqua; si aggiungono poi cm.^{3} 50 di alcool di 93°. Il precipitato che si forma aderisce fortemente al vetro del bicchiere, di modo che si può versare agevolmente il liquido alcoolico in una capsula tarata. Il precipitato è lavato con 50 cm.^{3} di alcool di 80°, che è poi aggiunto all'altro nella capsula. La soluzione è evaporata a bagnomaria a circa 70°, e il residuo è seccato per 6 ore in stufa a 100°.

Secondo alcune modificazioni proposte, si deve lavare almeno tre volte con alcool di 80°, e l'essiccamento deve essere più accurato, occorrendo assai più tempo (spesso 35 ore e più) per la totale eliminazione dell'acqua.

13. Ricerca dello zucchero e delle destrine. – Gr. 10 di estratto si sciolgono in acqua, si fanno bollire per eliminare l'albumina, si ag-

(1) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 8, 1904, pag. 230.

giunge acetato di piombo per la defecazione, si elimina l'acetato di piombo in eccesso con fosfato sodico, si porta con acqua al volume di 100 cm.^{3}, e si procede in una parte aliquota all'inversione col solito metodo. Avendo fatto la determinazione polarimetrica prima e dopo inversione, si calcola il saccarosio colla formula di Clerget (V. Cap. Zuccheri, pag. 95).

Le polarizzazioni danno già un indizio sulla presenza di destrine, che può confermarsi evaporando la soluzione acquosa fino a consistenza siropposa mescolandola intimamente con alcool di 95°, separando il precipitato ottenuto che è disciolto in poca acqua, e trattando nuovamente con alcool la soluzione ottenuta. Sul precipitato raccolto si può eseguire nei modi soliti l'identificazione delle destrine (V. ad esempio pag. 22 e pag. 132).

14. Ricerca degli antisettici. – Si eseguisce coi metodi già indicati per gli insaccati (Vedi pag. 334). È da porre particolare attenzione alle ricerche dell'acido borico, dell'acido salicilico, della formaldeide e dell'anidride solforosa, che più facilmente degli altri conservativi possono trovarsi negli estratti.

***

Gli *Estratti di carne* devono sciogliersi facilmente nell'acqua dando un liquido limpido o solo leggermente torbido (un intorbidamento pronunciato è indizio di alterazione); non devono contenere, o contenere solo in tracce, albuminoidi insolubili o coagulabili e non devono contenere grasso, o al massimo l'estratto etereo non deve essere superiore a 1.50%.

Il contenuto in *acqua* degli estratti solidi messi in commercio supera raramente il 21% (d'ordinario oscilla fra il 17 e il 20%). Gli estratti liquidi contengono circa il 65% di acqua.

Le *ceneri* degli estratti solidi ascendono normalmente al 20% circa con oscillazioni dal 17 al 25%. Esse sono costituite principalmente da fosfato di potassio con piccole quantità di cloruri di sodio e di potassio e di fosfato di calcio; l'acido fosforico è in parte di origine organica ed è in proporzione del 23 al 38% delle ceneri, il cloro non dev'essere in quantità superiore al 15% delle ceneri, calcolato come cloruro di sodio. I sali di potassio, calcolati come ossidi, oscillano nelle ceneri fra il 32 e il 46%, e cioè fra il 6 e il 12% riferiti all'estratto a normale tenore in acqua (17-21%).

La *sostanza organica* degli estratti, che si ha togliendo da 100 le percentuali di acqua, ceneri e grasso, ascende dal 58 al 62% ed è costituita prevalentemente da sostanze albuminoidi, delle quali una parte considerevole (corrispondente alla metà circa dell'azoto totale) non è stata ancora identificata.

Le *sostanze organiche non azotate* sono contenute in piccola quantità e fra esse le principali sono il glicogeno (fino all'1.50%), l'inosite, l'acido sarcolattico, l'acido butirrico, ecc.

L'*azoto totale* oscilla negli estratti fra 8.5 e 9.50%; almeno il 10% dell'azoto totale dev'essere sotto forma di creatina e creatinina, che sono i costituenti chimici più caratteristici degli estratti di carne. Anche gli albumosi sono costituenti normali degli estratti e variano dal 5 al 10%; la quantità dell'azoto sotto forma di basi xantiniche deve oscil-

lare fra il 6 e il 9% di quello totale. L'ammoniaca dev'essere contenuta solo in piccola quantità; essa non deve superare 0.60% (media di numerose analisi).

L'alcool di 80° (*saggio di Liebig*) deve sciogliere non meno del 56% di sostanza; in generale ne scioglie dal 61 al 64%.

Lo *zucchero* e le *destrine* non si trovano negli estratti normali, come pure non vi si devono trovare i comuni conservativi.

CARNI CONSERVATE IN SCATOLE

L'analisi delle conserve di carne in scatole ha i medesimi scopi di quella delle carni insaccate e degli estratti di carne, cioè di determinarne il valore nutritivo, di svelarne le possibili falsificazioni e alterazioni; epperciò le ricerche e determinazioni che si fanno comunemente, sia sul brodo o sulla carne separatamente, come sul prodotto tal quale sono quelle dell'acqua, delle ceneri, del grasso, dell'azoto, dell'acidità, del grasso, della carne di cavallo, dell'amido, delle sostanze coloranti e degli antisettici, seguendo i metodi indicati all'art. Carni insaccate. Oltre a queste determinazioni ha speciale importanza per questi prodotti, l'esame dei caratteri esterni delle scatole, e la ricerca dei metalli, che si fanno seguendo le norme sottoindicate.

1. Esame dei caratteri esterni ed organolettici. – Le scatole contenenti le carni conservate devono avere i fondi a superficie più o meno concava, indizio che in esse è conservato il vuoto; se i fondi sono a superficie convessa e più o meno rigonfi si può supporre che l'interno sia alterato.

Aperta la scatola, si deve osservare la reazione, in diverse parti del prodotto, con una cartina di tornasole; la reazione deve essere leggermente acida, e il prodotto sarà assai sospetto se la reazione sarà decisamente alcalina. Il brodo deve essere gelatinoso e trasparente; l'odore e il sapore di esso e della carne devono essere grati e normali, corrispondenti a quelli delle buone conserve. Si esamini anche lo stato della carne internamente, notandone il colore e la consistenza del taglio fresco e se si sviluppano bollicine gassose.

Le conserve in decomposizione avanzata si riconoscono subito dall'odore di ammoniaca, talvolta di idrogeno solforato, il più spesso di indolo e scatolo, assai sgradevole. La decomposizione incipiente è svelata dall'esame batteriologico, che è sempre utilissimo in ogni caso.

2. Ricerca dei metalli pesanti. – Si osserva innanzi tutto, anche con una lente d'ingrandimento, se nell'interno della massa si trovano dei globetti metallici (colati talvolta durante la saldatura) e nel caso affermativo si raccolgono e si esaminano coi metodi ordinari d'analisi. Si procede quindi alla ricerca qualitativa dei metalli pesanti nella massa col metodo seguente:

In una capsula di porcellana si pesano circa 50 o 60 grammi del campione ottenuto mescolando intimamente il contenuto di una o più scatole con un trinciacarne, si secca a bagnomaria e poi si incenerisce cautamente. Si trattano le ceneri con acido nitrico concentrato e si evapora fino a secchezza; il residuo si riprende con acido nitrico diluitissimo e si filtra. Il residuo rimasto sul filtro serve per la ricerca dello stagno e dell'antimonio coi soliti metodi. Il filtrato si evapora con aggiunta di acido cloridrico conc. fino a secco; il residuo ottenuto si riprende a caldo con acqua acidulata con acido cloridrico e si ricercano coi soliti metodi il piombo, il rame, lo zinco, ecc.

3. Determinazione del rame e del piombo. – Si vuotano una o più scatole di carne nella tramoggia di un trinciacarne, si tritura il tutto finamente e quindi si procede alla ricerca del rame e del piombo nel seguente modo: Si pesano 100 grammi del campione, si seccano in stufa, si inceneriscono cautamente; le ceneri si trattano con acido nitrico concentrato in eccesso, si scalda e poi si evapora a b. m. fino a totale eliminazione dell'acido. Si riprende il residuo con acqua distillata, si acidifica con una goccia di acido nitrico diluito, si scalda, poi si filtra, lavando bene nel filtro il residuo carbonioso che può essere rimasto.

Il liquido filtrato si evapora a b. m. fino a 50 cm.^{3} circa, si addiziona con un volume di alcool assoluto e poi si acidifica con un eccesso di acido solforico diluito che precipita il piombo allo stato di solfato. Si lascia in riposo 1–2 ore si raccoglie il precipitato su crogiolo di Gooch, si lava con alcool fino a che il filtrato ha reazione neutra si essica, si riscalda a bagno d'aria in un ampio crogiolo di porcellana e si pesa. Dal peso del solfato si deduce il piombo ($Pb\,SO_4 \times 0.683 = Pb$).

Il liquido separato dal solfato di piombo, si evapora a b. m. fino ad eliminazione dell'alcool, ed in esso si dosa il rame per via elettrolitica (V. Vol. I, pag. 426), oppure anche allo stato di solfuro di rame col solito metodo di Rose.

4. Ricerca dell'arsenico. – In un palloncino a fondo rotondo si pesano 50 gr. del campione ottenuto al trinciacarne, come è detto al n. 3; vi si versano 10 cm.^{3} di acido solforico concentrato e si scalda su fiamma libera; quando la massa ha assunto un aspetto compatto, si versano altri 30 cm.^{3} di acido solforico e si scalda ancora cautamente, aggiungendo eventualmente ancora piccole quantità di acido concentrato, fino a che il liquido è completamente decolorato. Si lascia raffreddare, indi si versa cautamente il liquido in 150 cm.^{3} di acqua fredda, si filtra, e il filtrato si adopera per la ricerca dell'arsenico, che si eseguisce coll'apparecchio di Marsh (V. Vol. I, pag. 79) ed eventualmente per la ricerca di alcuni metalli (zinco, nichelio, ecc.) che si fa coi soliti metodi.

Per la distruzione della sostanza organica, e successiva ricerca dell'arsenico, dello zinco, ecc., si può anche seguire con ottimo risultato il metodo di Gasparini (1) che è il seguente:

Si pongono 50 gr. di sostanza in un bicchiere a precipitazione abbastanza largo e alto e si ricoprono completamente con acido nitrico concentrato puro; si copre il bicchiere con un grande vetro da orologio che porta due fori a distanza di sei o sette centimetri fra di loro e disposti simmetricamente. Per questi due fori passano due bacchette di vetro, all'estremità delle quali sono due lamine di platino che servono da elettrodi; le bacchette sono attraversate da un filo di platino che congiunge le lamine coll'esterno. Le lamine sono piegate ad angolo retto colle bacchette, che si fissano in modo che una lamina si trovi al fondo del recipiente, e l'altra poco sotto la superficie dell'acido nitrico.

Si fa stare la sostanza in contatto dell'acido nitrico per qualche ora e poi si applica la corrente elettrica con una intensità di 4-6 Amp. (forza elettromotrice 8 Volt). Si fa passare la corrente fino a che il liquido è divenuto limpido ed azzurrognolo e lo strato di grasso, che presto viene a galleggiare alla superficie, si è molto ridotto. Si lascia raffreddare, e si separa per filtrazione lo strato di grasso, il quale viene raccolto a parte e lavato con acqua acidulata con acido nitrico scaldando ogni volta e agitando, poi lasciando raffreddare e filtrando per decantazione. Le acque di lavaggio si aggiungono al liquido filtrato, e il tutto si evapora a b. m. in capsula di porcellana. Il residuo si riprende con acqua, e nella soluzione limpida di color giallognolo si fa la ricerca dell'arsenico coll'apparecchio del Marsh.

5. Esame della stagnatura delle scatole. – Si ricercano specialmente il piombo e l'arsenico nella stagnatura interna.

a) Ricerca del piombo. – Si taglia con una forbice una parte della scatola che non abbia saldature, si lava con alcool ed etere la parte stagnata della lastrina distaccata, poi si fa asciugare. Si versano su di essa due o tre gocce di acido nitrico concentrato e, dopo un minuto o due, si scalda cautamente la parte umettata fino a totale eliminazione dell'acido. Dopo raffreddamento si umetta la macchia bianca formatasi sulla lastrina con una soluzione di ioduro potassico al 5%: in presenza di piombo essa prende una colorazione gialla, in seguito a formazione di ioduro di piombo. Con questo procedimento, se la stagnatura è molto debole, può avvenire che l'acido nitrico attacchi anche il ferro sottostante allo strato di stagno, e quindi la colorazione suddetta può essere data anche dall'ioduro di ferro; in questo caso è bene confermare la presenza del piombo nel modo seguente:

(1) *Gazz. chim. italiana*, 1905, I, pag. 501.

Un'altra parte della scatola, preparata e lavata nel modo già detto, è trattata con acido nitrico diluito con egual volume di acqua, scaldando quasi all'ebollizione. Il trattamento si fa in capsula di porcellana versando l'acido caldo sulla parte stagnata della lastrina, la quale è sfregata con una bacchetta di vetro munita di anello di caucciù; si agita, si toglie la lastrina lavandola con poca acqua e poi si evapora fino a secchezza il liquido acido. Si riprende il residuo con acqua bollente leggerissimamente acida per acido nitrico; si separa per filtrazione l'acido stannico, e nel filtrato si versa solfuro ammonico in leggero eccesso portando quasi all'ebollizione; il precipitato, che può essersi formato, si raccoglie su piccolo filtro, si lava, e poi si scioglie in poco acido nitrico diluito. Si evapora fino a secchezza, si riprende il residuo con acqua calda, e poi si aggiungono poche gocce di soluzione di cromato potassico: se vi è presente piombo si ha il precipitato di cromato giallo.

Per la determinazione *quantitativa* del piombo si segue il metodo indicato a latta (V. Vol. I, Metalli, pag. 94).

b) Ricerca dell'arsenico. – Si distacca per raschiamento una certa quantità di stagnatura, evitando più che è possibile di portar via delle particelle di metallo sottostante. Si attacca la limatura con acido nitrico puro, esente di arsenico, e si evapora fino a secco; si riprende il residuo con un po' di acido solforico purissimo, e si scalda fino a comparsa di fumi bianchi; si fa quindi raffreddare, si diluisce con due o tre volumi di acqua distillata, e nella soluzione così preparata si ricerca l'arsenico mediante l'apparecchio di Marsh (V. Vol. I, pag. 79).

6. Esame della saldatura delle scatole. – La saldatura da esaminare è quella che si trova nella parte interna delle scatole. Si separa dalla scatola per mezzo di una forbice, poi si fa fondere; oppure si espongono le parti saldate alla fiamma di un becco Bunsen raccogliendo in un crogiolo di porcellana non verniciato la saldatura che cola e portando a fusione per avere un bottone omogeneo. In questo si determina il piombo con uno dei modi seguenti:

a) Determinazione col peso specifico. – Se la lega è in quantità sufficiente (circa 1 gr.), si batte con un martello per far sparire dall'interno qualunque irregolarità o bollosità, e poi se ne determina il peso specifico nei modi consueti. Se si ha un peso specifico uguale o superiore a 7.70, la lega contiene più del 10% di piombo; se il peso specifico è compreso fra 7.60 e 7.70 (ciò che sta ad ogni modo ad indicare che la quantità del piombo è fra il 10 e il 15%) è consigliabile di procedere alla determinazione quantitativa del piombo; se il peso

specifico è inferiore a 7.60 la lega contiene certamente meno del 10% di piombo (1).

Questo metodo, basato sulla variabilità del peso specifico delle leghe di stagno e piombo a seconda delle percentuali dei componenti, è assai rapido e consigliabile nel caso si voglia conoscere con approssimazione la quantità del piombo.

b) Determinazione quantitativa del piombo. – Si procede come è indicato a Leghe di piombo e stagno (Vedi: Vol. I, pag. 498).

7. Esame del caucciù. – Per la chiusura delle scatole si adoperano spesso degli anelli di caucciù, che devono essere raccolti ed esaminati, per constatare l'eventuale presenza in essi del piombo, zinco ed altri metalli.

Si incenerisce il caucciù; le ceneri si trattano con una piccola quantità di acido nitrico e di acqua bollente, si filtra, e il filtrato si analizza coi soliti metodi.

Per ricerche più esatte si procede così:

In un crogiolo di porcellana si fondono circa 2 grammi di una miscela a parti uguali di carbonato sodico e nitro, e durante la fusione si aggiunge a piccole porzioni 1 gr. circa di sostanza, finamente tagliuzzata. Dopo raffreddamento si tratta la massa con acqua, si scalda e poi si decanta il liquido limpido; si tratta il residuo per un paio di volte con 50 cm.^{3} di acqua portando all'ebollizione, e poi si filtra. Il piombo e lo zinco sono allo stato di carbonati e dopo soluzione in acido acetico, si possono facilmente identificare coi soliti metodi. La presenza dello zinco è del resto già stata rivelata dal color giallo della massa fusa e calda.

Per la eventuale ricerca dell'antimonio e del mercurio (vedi all'art. Caucciù vulcanizzato in questo Volume).

(1) S. Grimaldi: *Staz. sper. agrar. italiane*, 1904, pag. 1026. – G. Giusti, id., 1905, pag. 820.

Capitolo VII.

LATTE, E SUOI DERIVATI

Dal *Latte* si ottengono principalmente due prodotti importantissimi: il *Burro* ed il *Formaggio*; tanto di questi quanto del latte, sia tal quale, sia conservato o condensato, si tratta nel presente capitolo.

LATTE

Il latte è una soluzione acquosa ed, in parte, colloidale, di caseina, albumina, lattosio e sali minerali, intimamente emulsionata con sostanze grasse (1).

Il latte che forma articolo più importante di alimentazione e di commercio e per il quale occorre più frequentemente l'analisi è principalmente quello proveniente dalla vacca.

Le sue sofisticazioni più comuni consistono nell'*annacquamento* e nella *scrematura*. Inoltre può trovarsi misto a sostanze estranee varie (raramente farine, amidi, destrina, albumina, ecc.) o addizionato di sostanze antisettiche (acido borico, borace, acido salicilico, formaldeide, acido benzoico, fluoruri, acqua ossigenata, ecc.) per assicurarne la conservazione, oppure di sali alcalini (carbonato o bicarbonato di sodio) per ritardarne o correggerne la fermentazione. L'analisi del latte comprende quindi i saggi e le determinazioni seguenti, delle quali normalmente bastano quelle distinte nei n. 1. 2, 3, 4, 5; le altre si fanno solo in casi speciali.

Presa e conservazione del campione. – Il campione, prima di essere sottoposto all'analisi, deve essere rimescolato bene, sia versan-

(1) Un'altra definizione del latte che tien conto invece della sua origine è la seguente: « Il latte è il liquido secreto della glandola mammaria, in seguito a mungitura ininterrotta e completa di animali sani, almeno otto giorni dopo il parto ». (Fascetti: *Caseificio*, pag. 43).

dolo ripetutamente da un recipiente all'altro, evitando la formazione della schiuma, sia agitandolo in senso verticale, lentamente e senza sbatterlo, con un'asta avente in fondo un disco bucherellato od un bicchierino metallico.

Se poi l'analisi non sussegue immediatamente alla presa del campione è necessario assicurarne la conservazione mediante preservativi, tali però da non falsare i risultati analitici: serve a tale scopo il bicromato potassico in soluzione al 10%, la formaldeide, l'acqua ossigenata, l'acido fenico in soluzione alcoolica, il sublimato corrosivo, (soluzione circa 5%), ecc., da usarsi in misura di poche goccie. Quest'ultimo conserva il latte ottimamente per parecchi giorni senza alterarne la composizione nè ostacolarne le ricerche, ha però l'inconveniente di essere velenoso e di esigere quindi precauzioni speciali per evitare possibili inconvenienti.

1. Caratteri organolettici. – Si osserva se il latte ha il suo sapore ed odore speciali, gradevoli; se non è amaro, acido, liscivioso, salato (alterazioni); se ha color bianco opaco normale, non giallastro, rossiccio, azzurrognolo (alterazioni). Si osserva la sua reazione alla carta di tornasole; essa deve essere anfotera. Si osserva inoltre se il latte contiene particelle eterogenee che lo inquinano (peli, pagliuzze, materie escrementizie, ecc.) e che possono essere anche dosate o per sedimentazione o meglio per filtrazione su filtri di ovatta.

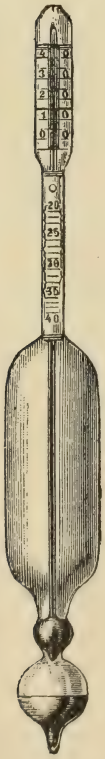

Fig. 53.

2. Determinazione del peso specifico. – Si può determinare nei modi soliti con la bilancia di Westphal o col picnometro oppure con densimetri, alla temp. di 15°, nel seguente modo:

a) Nel latte. – Si può usare il *lattodensimetro di Quevenne*, il quale è un areometro (fig. 53) la cui asta è graduata e divisa in 29 parti, comprese fra 15 e 40, corrispondenti a millesimi di densità in più dell'unità; cioè, ad esempio, il numero 32 del lattodensimetro indica 1.032 di densità. Esso è pure munito di termometro la cui scala, generalmente, si prolunga al disopra dell'asta graduata. Questa porta due graduazioni convenzionali indicanti la quantità d'acqua approssimativamente aggiunta al latte, corrispondentemente alla densità segnata: di esse quella gialla serve per il latte intiero, quella azzurra per il latte scremato. Quando la temperatura del latte è di 15° precisi, allora il numero letto sul densimetro rappresenta senz'altro la densità del latte: se la temperatura non è a 15° si ricorre ad apposite tavole di correzione, una per il

latte intiero e un'altra per il latte scremato: quando non si è troppo discosti da 15° (non più di circa ± 5°) la correzione si può fare aggiungendo o togliendo 0.0002 alla densità trovata, oppure 0.2 ai gradi segnati dal lattodensimetro, per ogni grado di temperatura rispettivamente superiore od inferiore a 15°.

Per eseguire la determinazione si versa il latte, ben mescolato, in un cilindro di vetro disposto su un piano orizzontale, evitando la formazione di schiuma, e vi si introduce il lattodensimetro in modo che esso occupi la parte centrale del liquido. Dopo due minuti si fa la lettura del peso specifico, avendo cura che la visuale passi sulla superficie libera del latte e incontri normalmente l'asta graduata.

La determinazione della densità del latte eseguita in questo modo è facile e rapida, e, come prova preliminare, molto utile; essa può costituire una buona guida anche per i vigili sanitari incaricati del prelevamento dei campioni di latte; può però portare a conclusioni erronee quando non si sappia se si ha a fare con latte intiero oppure scremato.

b) Nel siero. – Si scaldano 150 cm.^{3} di latte fra 40°–50°, vi si aggiungono 2 cm.^{3} di una soluzione di acido tartarico in alcool a 85° e molto concentrata (D = 1.030 — 1.032); si cessa il riscaldamento, si agita con una bacchetta di vetro per riunire il coagulo e si filtra attraverso a una tela fina o ad un tessuto di lana. Il siero filtrato si versa in un cilindro, si lascia raffreddare all'aria od immergendolo nell'acqua fredda e se ne determina, nei modi sopra indicati la densità a 15°.

L'uso del lattodensimetro di Quevenne, tanto per il latte, come per il siero, seguendo le norme suindicate, è prescritto dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905).

3. Determinazione della sostanza secca. – Si fa nei modi seguenti:

a) Direttamente. – Si pesano 10 gr. di latte in una capsula piatta di porcellana, di nichel o di platino di circa 70 mm. di diametro, si evaporano a bagno-maria e se ne termina il disseccamento entro stufa ad aria a 100°–105° per due ore e mezza. Il peso ottenuto, moltiplicato 10, dà il per cento di sostanza secca nel latte.

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905) prescrivono il metodo suddetto con la variante che, ai 10 gr. di latte, si mescola un peso presso a poco eguale di carta previamente disseccata ed esaurita con etere di petrolio, oppure un peso alquanto maggiore di pomice polverizzata.

b) Indirettamente. – Conoscendosi il p. sp. e la percentuale di grasso del latte, si può, nei latti normali, determinare la sostanza

secca (x) mediante la formula di Fleischmann:

$$x = 1.2\,g + 2.665\,\frac{100\,p - 100}{p}$$

in cui: g = percentuale di grasso; p = peso specifico del latte.

Per abbreviare i calcoli di tale formula sono utili apposite tabelle come per es. quella del Siats (1), oppure l'apparecchio calcolatore a dischi metallici di Ackermann.

Questo metodo è prescritto anche dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905).

4. Determinazione del residuo magro. – La sostanza secca priva di grasso (z) si determina con la formula:

$$z = x - g$$

in cui x = sostanza secca % di latte; g = grasso % di latte.

5. Determinazione della sostanza grassa. – Si possono seguire vari metodi volumetrici o ponderali.

a) METODI VOLUMETRICI. – Questi sono basati sulla separazione meccanica, mediante opportuni trattamenti, del grasso del latte; il più adoperato correntemente nella tecnica è quello che fa uso dell'*Acidobutirrometro di Gerber,* secondo il seguente procedimento.

Reattivi. – 1. Acido solforico purissimo di D = 1.820 — 1.825 a 15°.

2. Alcool amilico puro di D = 0.815 — 0.818, e punto di eboll. = 124° — 130°, controllato con una prova in bianco.

Apparecchi. – *a*) Butirrometro ad una sola apertura (V. fig. 54) graduato in modo che ad ogni grado corrisponda 1% di grasso nel latte.

b) Pipette: da 1 cm.³ per l'alcool amilico; da 11 cm.³ per il latte; da 10 cm.³ per l'acido solforico.

c) Trottola centrifuga, costituita da un piatto rotondo (V. figura 55) entro il quale si possono adagiare in appositi tubi metallici i butirrometri, chiusa da un coperchio, e che si può far girare od a mano o per mezzo di trasmissione meccanica.

Modo di operare. – Si prendono con la pipetta (2) 10 cm.³ dell'acido solforico e si introducono nel butirrometro, si aggiunge con un'altra pipetta 1 cm.³ di alcool amilico, senza agitare. Quindi il più rapidamente possibile vi si lasciano cadere 11 cm.³ del latte con la pipetta adatta. Si chiude l'apertura del butirrometro col tappo di gomma, e si agita poi energicamente, con che avviene un forte riscaldamento e la

(1) FASCETTI: op. cit., pag. 80.

(2) Gli apparecchi di vetro devono sempre essere ben lavati con soluzione di soda 1 10 %

dissoluzione dell'acido degli albuminoidi del latte; ottenuta questa, si pone il butirrometro in un b. m. a 65°–70° e vi si lascia per circa 10 minuti. Si toglie dal bagno, si asciuga e si adatta alla trottola centrifuga. Dopo una centrifugazione di 2 minuti si riporta il butirrometro nel b. m. per 4 o 5 minuti, e si legge quindi lo strato di grasso radunatosi superiormente: il numero di gradi letti sull'asta del butirrometro esprime direttamente la quantità di grasso % di latte.

Nel caso di latte magro la centrifugazione deve essere ripetuta più volte, preceduta ogni volta da un riscaldamento a b. m. e devonsi usare butirrometri speciali, detti di *precisione*, nei quali (V. fig. 56), la gra-

Fig. 54.

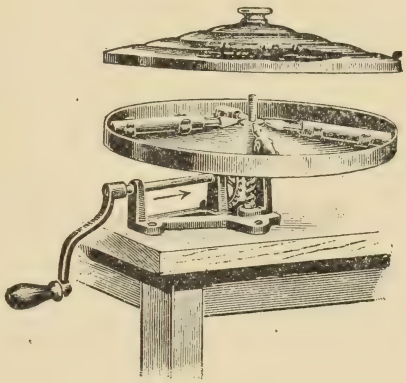

Fig. 55.

Fig. 56.

duazione della parte superiore dell'asta è ridotta, in confronto di quella dei butirrometri ordinari, ad $^1/_{10}$ od anche ad $^1/_{100}$

b) Metodi ponderali. – In questi si pesa il grasso estratto dal latte col mezzo di solventi.

Secondo Rose-Gottlieb si pongono 10 cm.^{3} di latte e 2 cm.^{3} di ammoniaca (p. sp. = 0.960; circa 95 di NH_3 in 1000) in un cilindro della capacità di 100 cm.^{3}, graduato a ½ cm.^{3} e vi si aggiungono 10 cm.^{3} di alcool a 95°. Chiuso il cilindro col suo tappo si agita la miscela ripetutamente capovolgendolo, e, quando questa è ridotta omogenea, si aggiungono 25 cm.^{3} di etere etilico anidro; si agita, si aggiungono 25 cm.^{3} di etere di petrolio puro bollente a 60°, agitando di nuovo.

Dopo un'ora di riposo si toglie una parte aliquota, e la maggiore possibile, della soluzione eterea del grasso, badando che sia limpidissima, operando con una pipetta, con un piccolo sifone o con altri mezzi consimili, dopo aver letto il volume occupato nel cilindro dalla soluzione eterea e, per differenza, quanto ne è stata levata. Il liquido etereo tolto dal cilindro si fa evaporare cautamente a b. m. in un recipiente tarato, si secca a 100° e si pesa: tale peso corrisponde al contenuto in grasso della porzione di soluzione eterea evaporata e, con un semplice calcolo, si riporta a quello di tutta la soluzione, cioè a 10 gr. di latte.

Secondo i *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905) il grasso si dosa, oltre che coll'Acidobutirrometro suddetto, anche per pesata, operando in un apparecchio estrattore con etere etilico su 10 gr. di latte, mescolati a 5 gr. di pasta di carta e seccati (V. n. 3); il residuo ottenuto dall'evaporazione dell'etere, seccato per 4 o 5 ore in stufa a 100, dà il grasso contenuto in 10 gr. di latte.

6. Determinazione delle sostanze azotate. – Sono queste costituite specialmente da albuminoidi (caseina, albumina) e in piccolissima proporzione da altre sostanze (lecitina, acido orotico). Si possono dosare, sia nel loro complesso, che separatamente, deducendole dall'azoto determinato col metodo Kjeldhal–Ulsch, (Vol. I°, pag. 224) ed operando come segue:

a) Sostanze azotate totali. – Si pesano 20 gr. di latte nel palloncino in cui si farà poi l'attacco con acido solforico, e si portano a secco mantenendo il palloncino immerso nell'acqua bollente; il residuo si tratta poi con 20 cm.^{3} della mescolanza fosfo-solforica in presenza di una goccia di mercurio. Finita l'ossidazione si dosa l'azoto nel solito modo: l'azoto trovato moltiplicato per 6.37 dà le sostanze azotate totali nei 20 gr. di latte.

b) Caseina. – Gr. 20 di latte vengono diluiti con 80 cm.^{3} di una soluzione satura di solfato di magnesia ed il miscuglio ottenuto si satura completamente con solfato di magnesia solido; si raccoglie il precipitato, che così si forma, su un filtro e si lava 7 od 8 volte colla soluzione satura di solfato magnesiaco. Si dosa l'azoto nel precipitato col metodo Kjeldhal; l'azoto trovato moltiplicato per 6.37 dà la caseina contenuta nei 20 gr. di latte.

c) Albumina. – Si può determinare indirettamente, sottraendo la caseina dalle sostanze azotate totali.

I *Met. uff. dei Labor. del Min. di A. I. e C.* (1905) prescrivono di determinare le materie albuminoidi totali del latte, svaporando 5-10 gr. di latte in palloncino quindi trattando il residuo con 20 cm.^{3} della mescolanza fosfosolforica ed 1 gr. di ossido di rame Terminata l'ossidazione si dosa l'azoto col metodo Kjeldahl; da cui si deducono le sostanze albuminoidi moltiplicando per 6.37.

7. Determinazione del lattosio. – Si fa nel seguente modo: 20 gr. di latte si pesano in un palloncino graduato da 100 cm.^{3}, si diluiscono con circa 60 cm.^{3} di acqua, si scalda su b. m., si aggiungono 3–4 gocce di acido acetico concentrato, si agita e si scalda ancora sino a separazione delle sostanze albuminoidi e del grasso che sono trascinati nella coagulazione; indi si raffredda a 15°, si porta a segno con acqua, si agita e si filtra. Nel liquido filtrato si determina il lattosio volumetricamente col liquido di Fehling (5 cm.^{3} di soluzione ramica e 5 di soluzione alcalina, diluiti con 40 cm.^{3} di acqua) nel modo descritto al Cap. Zuccheri, facendo bollire 6 minuti:

Il lattosio idrato % (l) si ha poi dalla formula:

$$l = \frac{6.76 \times 5}{n} = \frac{33.8}{n}$$

in cui n = cm.^{3} di soluzione zuccherina adoperati.

Questa determinazione si fa generalmente soltanto nei latti condensati per valutarvi il saccarosio.

8. Determinazione delle ceneri. – In capsula di platino si evaporano a bagno-maria 25 gr. di latte fino a secchezza ed il residuo si carbonizza cautamente a fiamma diretta: il carbone si esaurisce dapprima con acqua calda e poi nella stessa capsula si arroventa fino a completa combustione. Si aggiunge allora il liquido ottenuto dalla lisciviazione, si evapora a bagno-maria, si secca e si calcina fino che il tutto sia completamente bianco; si pesa ed il peso ottenuto, moltiplicato 4, dà le ceneri % di latte.

Più rapidamente si eseguisce nel seguente modo: 10 gr. di latte, con aggiunta di qualche goccia di acido acetico, si evaporano a secco, in una capsula di platino; il residuo si incenerisce e si calcina al rosso scuro. Il peso delle ceneri, moltiplicato per 10, dà le ceneri % di latte.

9. Determinazione dell'acidità. – 50 cm.^{3} di latte, addizionati di 2 cm.^{3} di soluzione alcoolica di fenolftaleina al 2%, si titolano con soluzione di soda N/4. I cm.^{3} di soda N/4, necessari a neutralizzare 100 cm.^{3} di latte, rappresentano il grado di acidità del latte.

Se trattasi di latte coagulato, si filtra, si lava il coagulo con acqua e si titola il liquido filtrato.

Volendo esprimere l'acidità del latte in acido lattico, basta moltiplicare i gradi di acidità per 0.0225.

10. Ricerche speciali.

a) Prova della riduttasi. – Serve, entro certi limiti, ad indicare il grado di conservazione e di purezza del latte mediante una prova chimica che può sostituire o completare l'esame batteriologico,

essendo il potere riduttore del latte proporzionale al numero di microorganismi contenutivi.

In un tubo d'assaggio si versano 40 cm.^{3} di latte ed 1 cm.^{3} di soluzione di bleu di metilene (sale cloridrico della leucobase del bleu di metilene) ottenuta diluendo a 200 cm.^{3} con acqua 5 cm.^{3} della soluzione alcoolica concentrata di tale bleu di metilene. Il tubo d'assaggio si mantiene in un b. m. a 38°–40°: si nota il tempo necessario per avere la decolorazione, trascurando quanto avviene nella parte superiore del latte contenuto nel tubo. In base a detto tempo si può concludere:

1. *Latte assai cattivo:* se non conserva il colore più di 20 minuti.
2. *Latte cattivo:* se conserva il colore da 20 minuti a 2 ore.
3. *Latte mediocre:* se conserva il colore da 2 a 5 ore e mezza.
4. *Latte buono:* se conserva il colore per oltre 5 ore e mezza.

b) Indice crioscopico. – Usasi l'apparecchio Beckmann (Vedi fig. 57) generalmente adoperato nei Laboratori per la determinazione del punto di congelamento delle soluzioni. Esso consiste in una provetta munita di un agitatore e di un termometro esattissimo, diviso in $^1/_{100}$ di grado nella quale si mette il latte da esaminare. Questa provetta è collocata, a sua volta, in un manicotto ad aria, ed il tutto in un recipiente munito di agitatore e di termometro nel quale si mette una miscela refrigerante (3–4 p. di ghiaccio ed 1 p. di sale).

Fig. 57.

Per procedere al saggio si pone nella provetta tanto latte, previamente raffreddato a circa 0°, da sorpassare di circa 1 cm. il bulbo del termometro; si agita finchè il termometro non si abbassa più e si legge la temperatura, la quale è alquanto sotto il punto di congelamento. Dopo di che si estrae il recipiente dalla miscela frigorifera, si scalda con la mano, finchè la maggior parte del ghiaccio formatosi è fusa e la temperatura è salita di 5–6 centesimi, si ripete l'esperienza, agitando continuamente, e si tiene come punto di congelamento il grado più basso segnato dal termometro questa seconda volta; più comunemente si considera punto di congelamento, non il grado più basso al quale è giunto il termometro, ma bensì la temperatura alla quale la colonna termometrica resta per qualche tempo costante, e che è qualche poco più alta del punto massimo di raffreddamento.

Se il punto di congelamento (indice crioscopico) è superiore a — 0.555°, quando cioè esso si avvicina allo 0° (punto di congelamento dell'acqua) si può ritenere trattarsi di latte annacquato.

La determinazione dell'indice crioscopico è un dato molto sicuro per giudicare sull'annacquamento di un latte: necessita però che il latte sia fresco, non acido, proveniente da animali sani, non sia stato cotto e non abbia subìto aggiunta di sostanze conservative o di sostanze zuccherine.

c) Costante Cornalba (*Somma delle materie solubili*). – Si determina il residuo secco del latte evaporandone da 3 a 4 gr. a b. m. e poi in stufa ad acqua fino a peso costante (circa 4 ore): e si riporta a 100 di latte; d'altra parte 20 cm.^{3} di latte, diluiti con 80 cm.^{3} di acqua, vengono precipitati a freddo con 1 cm.^{3} di acido acetico al 10%. Dopo alcune ore si filtra su filtro tarato, si lava il precipitato con 100-150 cm.^{3} di acqua e si pone a seccare in stufa fino a peso costante. Il peso netto del precipitato, moltiplicato per 5, che rappresenta l'insieme dei componenti non disciolti del latte, si toglie dal residuo secco e la differenza rappresenta il totale delle materie solubili.

d) Determinazione del grado rifrattometrico del siero. – Si fa nel seguente modo (1): Si prepara una soluzione di cloruro di calcio tale che abbia esattamente il p. sp. di 1.1375 (che corrisponde a circa 16% di $Ca\,Cl_2$) e che, diluito 1 : 10, dia una rifrazione di 26°, alla temperatura di 17.5°. In un tubo speciale di vetro sottile si pongono 30 cm.^{3} di latte e 0.25 cm.^{3} di detta soluzione, si scuote fortemente e, dopo aver chiuso il tubo con apposito refrigerante, si introduce in un b. m., che porta appositi sostegni, e che viene mantenuto in piena ebollizione anche per i 15 minuti, durante i quali sta in esso immerso il tubo. Trascorso tale spazio di tempo si toglie il tubo dal b. m. e si immerge in acqua raffreddata a circa 17.5°, lasciandovelo per il tempo necessario ad assumere detta temperatura: la piccola quantità d'acqua condensantesi nella parte superiore del tubo o nel refrigerante si unisce al resto scuotendo, girando e piegando cautamente il tubo. Si versa poi il tutto in un piccolo bicchiere e, anche senza filtrazione, si esamina il siero con un rifrattometro ad immersione (p. es. quello di Zeiss), per determinarne il grado rifrattometrico.

Il grado rifrattometrico oscilla fra 38.5–40.5: il 5% di acqua abbassa già di 1.3 il grado rifrattometrico. Un grado rifrattometrico sotto 36.5 indica con sicurezza che il latte è annacquato, quando sia escluso che possa trattarsi di latte proveniente da vacche ammalate (alle mammelle).

11. Ricerca dei conservativi ed antisettici. – I più comuni conservativi si ricercano col seguente modo:

a) Acido salicilico. – 100 cm.^{3} di latte si trattano con 100 cm.^{3} di acqua calda (a 60°), 8 goccie di acido acetico ed 8 goccie di so-

(1) Ackermann: *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 1907, I, pag. 186.

luzione di nitrato mercuroso; si agita e si filtra; il filtrato si sbatte con 50 cm.^{3} di un miscuglio a parti uguali di etere etilico ed etere di petrolio; si separa l'etere, si evapora e nel residuo si ricerca l'acido salicilico sciogliendolo in poca acqua ed aggiungendo alcune goccie di una soluzione diluita (0.05%) di cloruro ferrico preparata di recente. Se è presente acido salicilico si ha una colorazione violacea.

b) Acido borico e borace. – Si alcalinizzano 100 cm.^{3} di latte con soluzione di carbonato di sodio, indi si evaporano a secchezza ed il residuo si incenerisce: le ceneri si umettano con acido cloridrico e si provano con la carta di curcuma o con quella di curcumina (V. Cap. Carni, pag. 335).In presenza di composti borici si ha colorazione rossa.

Per ricercare piccole quantità di composti borici è preferibile trattare il latte con acido cloridrico e con 5–10 cm.^{3} di soluzione d'acido ossalico (10%) e quindi saggiare il filtrato con carta di curcuma o curcumina.

c) Bicarbonato sodico. – Si riconosce alla netta reazione alcalina del latte, alla netta presenza di fosfati di sodio nélla parte solubile delle ceneri del latte ed alla netta alcalinità di tale parte solubile, Inoltre se si addizionano 100 cm.^{3} di latte con 5–10 cm.^{3} di soluzione di alizarina (gr. 0.2 in 100 cm.^{3} di alcool a 90°) si ha, in presenza di carbonato o bicarbonato sodico, evidentissima colorazione rosa, mentre il latte puro si colora in giallognolo.

d) Formaldeide. – Si pongono a distillare 100 cm.^{3} di latte con 1 cm.^{3} di acido solforico diluito 1 : 3 e sui primi 20–25 cm.^{3} distillati si fanno le reazioni della formaldeide, cioè:

1. Circa 15 cm.^{3} di distillato si trattano con 1 cm.^{3} di soluzione acquosa di cloridrato di fenilidrazina al 4%; vi si aggiungono 3–4 goccie di una soluzione recentissima di nitroprussiato sodico al 0.5%, e quindi si rende alcalino il liquido con soluzione concentrata di soda caustica: in presenza di formaldeide si ha una colorazione azzurra intensa, che col tempo e, specialmente col riscaldamento, passa al rosso.

2. A 10 cm.^{3} del liquido distillato si addiziona una piccola quantità (circa gr. 0.1) di peptone e quindi una goccia di soluzione di cloruro ferrico al 5% e 10 cm.^{3} di acido solforico concentrato, facendolo scorrere sulle pareti del tubo d'assaggio in modo da formare due strati: in presenza di formaldeide si forma un anello bleu-violaceo tra i due strati.

e) Fluoruri e fluoborati. – Una certa quantità di latte, circa 200 cm.^{3}, viene addizionata di calce, evaporata a secco ed incenerita; le ceneri si trattano con acqua acidulata con circa 5% di acido acetico, sciogliendo così il borato di calce eventualmente presente, se

erano stati aggiunti al latte fluoborati. Nella soluzione acetica si ricerca l'acido borico come è stato indicato precedentemente.

Il residuo del trattamento acetico si incenerisce di nuovo insieme al filtro e, mescolato a silice precipitata od a silicato di calcio od anche a sabbia finamente polverizzata, si pone in un crogiuolino di platino: si umetta con poco acido solforico concentrato coprendo subito il crogiuolino con una lastra di vetro, sulla cui faccia inferiore si è posta una goccia d'acqua. Nel caso in cui le ceneri contenevano composti del fluoro si vede formarsi, dopo qualche istante e senza bisogno di riscaldare, un deposito di silice sui bordi della gocciolina d'acqua.

Si può pure ricercare l'acido fluoridrico, nel residuo del trattamento con acido acetico diluito, mediante il solito saggio sul vetro (V. Carni pag. 337).

f) Acido benzoico. – Si evapoorano 250–500 cm.^{3} di latte con alcune goccie di idrato di bario o di calcio fino a ridurli a circa ¼; si aggiunge allora solfato di calce in polvere e si evapora a secco. Il residuo, finamente polverizzato, si inumidisce con poco acido solforico diluito e si estrae tre o quattro volte con alcool a 50°. Gli estratti alcoolici riuniti e neutralizzati con idrato di bario si evaporano fino a piccolo volume, si acidificano con acido solforico diluito e si estraggono con etere etilico; evaporato questo si ha per residuo acido benzoico quasi puro, che può riconoscersi trasformandolo in aldeide benzoica od in acido salicilico e quindi con le reazioni specifiche di queste sostanze (V. Cap. Carni, pag. 338).

g) Acqua ossigenata. – Questo conservativo scompare, decomposto dal latte, dopo qualche ora; le reazioni quindi non possono riuscire affermative se non sono eseguite poco tempo dopo che esso vi fu aggiunto.

1. A 10 cm.^{3} di latte si aggiungono 3 goccie di una soluzione fatta con gr. 1 di acido vanadico, di recente precipitato, in 100 cm.^{3} di acido solforico diluito: se è presente acqua ossigenata si ha colorazione rossa.

2. Si aggiungono a 10 cm.^{3} del latte in esame 15 cm.^{3} di latte crudo di ben sicura genuinità, 3 goccie di una soluzione acquosa al 2% di parafenilendiammina di recente preparata: una colorazione bleu indica la presenza di acqua ossigenata. Questa reazione è sensibilissima.

12. Ricerca del latte bollito (sterilizzato) (1).

1. Si fa coagulare il latte spontaneamente o per aggiunta di acido acetico, si filtra, e si scalda il liquido limpido filtrato: se questo

(1) Secondo l'*Ordinanza di polizia veterinaria* del 26 Marzo 1901, il latte proveniente da animali colpiti da afta potrà essere trasportato alle latterie previo riscaldamento a 55° C., per mezz'ora, e potrà essere utilizzato sul posto, per la fabbricazione del burro e del formaggio. Lo stesso potrà essere utilizzato per l'alimentazione degli animali previa bollitura.

si intorbida (per coagulazione di albumina), il latte non era bollito o, quanto meno, scaldato sopra 85°.

2. Si prepara una soluzione di 1 gr. di parafenilendiammina in 50 cm.³ di acqua e una soluzione di acqua ossigenata all'1%, diluita con cinque volte il suo volume d'acqua e acidificata con poche gocce di acido solforico diluitissimo (1 cm.³ di acido conc. in 1 litro d'acqua). 5-10 cm.³ del latte si trattano con una goccia della soluzione di acqua ossigenata e 2 gocce della soluzione di parafenilendiammina. Con latte crudo, o almeno non scaldato oltre 78°, si ha subito una colorazione turchina intensa. Con latte scaldato da 78° a 80° si ha colorazione verde bluastra dopo qualche istante. Con latte scaldato oltre 80° non si ha colorazione alcuna o appena leggermente violacea.

3. Si aggiunge, ad un volume di latte, pari volume di una soluzione acquosa di guaiacolo ad 1% ed una goccia di acqua ossigenata: col latte crudo si ha colorazione rosso-granata, che non si ha col latte cotto.

*
* *

Il *Latte puro e sano* deve avere colore, odore e sapore normali (V. al n. 1): non deve contenere sostanze estranee nè antisettici o altri agenti di conservazione; inoltre non deve contenere microrganismi patogeni, riconoscibili all'analisi bacteriologica ed al comportamento nella prova della reduttasi (V. n. 10 *a*) (1).

Per giudicare delle sofisticazioni più comuni che consistono in:

1. aggiunta d'acqua;
2. scrematura;
3. aggiunta di latte magro;
4. annacquamento e scrematura contemporanei;

bisogna fondarsi principalmente sulle determinazioni del peso specifico del latte e del siero, del grasso, del residuo magro e, nel caso che da queste determinazioni sorgano dei dubbi sulla genuinità del latte, specialmente per annacquamento, si può procedere alla determinazione dell'indice crioscopico, del grado rifrattometrico del siero e della somma delle sostanze disciolte.

Gli *Uffici d'igiene dei varii Municipi italiani* in generale si basano, per giudicare dell'annacquamento che può avere subìto un latte, sul peso specifico del latte, sul contenuto in grasso e sulla percentuale di residuo magro; alcuni aggiungono anche la determinazione del peso specifico del siero, pochissimi quella dell'indice crioscopico. Nella tabella XXXIII si danno ad esempio i dati adottati da alcuni fra tali Uffici.

---

(1) Il *Reg. Generale Sanitario* del 3 febbraio 1901 vieta con l'art. 114 di porre in vendita o somministrare: *a*) colostro; *b*) il latte di animali affetti da malattie alle mammelle; *c*) il latte di animali colpiti da malattie (febbre aftosa, tubercolosi, vaiolo, idrofobia, dissenteria), capaci di alterare la natura del latte; *d*) il latte degli animali alimentati con foraggi velenosi, alterati o capaci di dare al latte cattivo odore o sapore o comunque trattati con sostanze tossiche di azione generale; *e*) il latte azzurro, rosso, amaro, vischioso, putrido o con colore, odore o sapore anormale; il latte che contenga tracce evidenti di sterco o comunque sudicio; *f*) il latte inacidito o che coaguli coll'acido carbonico o con la ebollizione; *g*) il latte al quale si siano aggiunte sostanze estranee per conservarlo o correggerne i difetti (è fatta eccezione per il latte condensato, cui è permesso aggiungervi dello zucchero); *h*) il latte annacquato o comunque sofisticato.

TABELLA XXXIII.

Dati limiti per i latti genuini italiani.

Municipio	P. sp. del latte	P. sp. del siero	Residuo secco con grasso %	Grasso %	Residuo secco magro %
Ancona	1.029 – 1.034	1.027	12	3	—
Bologna	1.0275	—	11.75	3	8.75
Brescia.	—	—	12.50	3.50	9
Cagliari	1.029 – 1.033	—	12 – 12.5	2.50	—
Firenze	1.029 – 1.034	1.027	—	3	—
Genova	—	—	12	3	9
Livorno	1.028 – 1.033	1.026 – 1.027	12	2.90	—
Lodi	1.030 – 1.034	1.027	12.25	3.50	8.75
Milano	—	—	12.20	3.20	9
Napoli	—	—	12	3	9
Palermo	1.029 – 1.034	1.027	—	3	—
Reggio Emilia (1) .	1.031	—	12.25	3.25	9
Roma	1.029 – 1.034	1.027	12	3	9
Torino	—	—	12.50	3.50	9
Venezia	—	—	11.50	3	8.5
Verona	—	—	12.50	3.50	9

In generale, e tenendo sempre presente che molteplici circostanze influiscono qualitativamente e quantitativamente sulla secrezione lattea e conseguentemente sulla composizione del latte, si può ritenere, a semplice titolo di orientamento nell'analisi del latte, che il *latte puro normale* presenti i seguenti dati medi:

a) *Peso specifico a* 15° = 1.0315
b) *Grasso* % = 3.50
c) *Sostanza secca* % = 12.25
d) *Residuo magro* % = 8.90
e) *Peso specifico del siero a* 15° = 1.027
f) *Indice crioscopico* = — 0.555°
g) *Materie solubili* % = 6.15
h) *Indice rifrattometrico del siero* = 39.5°

Ed inoltre:

Ceneri % = 0.7 – 0.8
Lattosio % = 4.70
Sostanze azotate % = 3 – 4 (di esse caseina 3, albumina 0.5).

Il *latte scremato* dovrà contenere da 1 a 1.5% di grasso, mentre sarà *latte centrifugato* quello che ne contiene meno di 1%; in entrambi però il residuo magro deve essere almeno 9% ed il peso specifico del siero 1.027.

Basandosi sui limiti surriferiti si ha che:

1. L'*aggiunta dell'acqua* abbassa *a, b, c, d, e, g, h; f* si innalza avvicinandosi a 0°.

(1) Indice crioscopico — 0.55°.

2. La *scrematura* oppure l'*aggiunta di latte magro* innalza *a;* diminuisce *b, c;* possono rimanere inalterati *d, e, f, g, h.*

3. L'*annacquamento* e la *scrematura contemporanei* diminuiscono *b, c, d, e, g, h; f* si innalza avvicinandosi a 0°; *a* può rimanere inalterato.

Naturalmente i limiti surriferiti non sono assoluti; possono trovarsi dei latti puri di composizione alquanto anormale, dipendendo la composizione del latte dal periodo dell'allattamento, dell'età dell'animale, dell'alimentazione di questo, dall'ora della mungitura (per es., una vacca munta tre volte al giorno, alla sera dà un latte più ricco in grasso che al mattino), ecc.; per ciò in alcuni casi dubbi non si potrà giudicare della purezza di un latte che in seguito al confronto con un latte munto dagli stessi animali dai quali proveniva il latte sospetto, cioè in seguito alla così detta *Prova di stalla* (1).

La prova di stalla si deve fare mungendo le stesse vacche che hanno fornito il latte sospetto, nelle stesse condizioni di tempo e di modo, possibilmente dopo 24 ore, in nessun caso oltre i 3 giorni dal momento in cui fu munto il latte sospetto.

In seguito alla prova di stalla, si può giudicare del grado di sofisticazione di un latte per mezzo delle formule seguenti, nelle quali:

a = acqua aggiunta in 100 p. di latte annacquato.
A = acqua aggiunta a 100 p. di latte puro.
s = grasso tolto con la scrematura a 100 p. di latte puro.
r_1 = sostanza secca priva di grasso (residuo magro) % di latte puro.
r_2 = » » » » » % di latte ritenuto adulterato.
g_1 = sostanza grassa % di latte puro.
g_2 = sostanza grassa % di latte ritenuto adulterato.
l = $100 - a$ = latte puro contenuto in 100 p. di latte annacquato.
q = quantità del latte ritenuto adulterato.
p_1 = peso specifico del latte puro.
p_2 = peso specifico cdel latte ritenuto adulterato.

1. *Aggiunta di acqua.*

Le formule di Herz permettono di calcolarla basandosi sul residuo magro:

$$a = \frac{100\,(r_1 - r_2)}{r_1}$$

$$A = \frac{100\,(r_1 - r_2)}{r_2}$$

Si può anche calcolarla in base alla sostanza grassa:

$$a = 100\left(1 - \frac{g_2}{g_1}\right)$$

Od infine basandosi sui pesi specifici:

$$a = q\,\frac{p_1 - p_2}{p_1 - 1}$$

Quest'ultima formula equivale all'altra:

$$a = q\,\frac{d_1 - d_2}{d_1}$$

ove d_1 e d_2 esprimono, rispettivamente per il latte puro e per quello sospetto, i millesimi del peso specifico in più dell'unità, cioè le indicazioni del lattodensimetro Quevenne.

(1) Il *Reg. gen. sanitario* all'art. 114 - *h*) prescrive di considerare annacquato il latte che contenga una quantità di grasso e di residuo magro inferiore ai limiti stabiliti dai regolamenti locali d'igiene in base a molte prove di stalla.

2. *Scrematura.*

Si può calcolare mediante la seguente formula:

$$s = g_1 - g_2 + \frac{g_2 (g_1 - g_2)}{100}.$$

3. *Annacquamento e scrematura.*

Si calcola la scrematura nel latte annacquato con la formula seguente:

$$s = g_1 - \frac{\left((100 - \frac{lg_1 - 100\, g_2}{l}\right) \left(g_1 - \frac{lg_1 - 100\, g_2)}{l}\right)}{100}$$

LATTE CONSERVATO

Trovasi in commercio il latte conservato al naturale cioè *pastorizzato* o *sterilizzato*, od anche *congelato;* quello *condensato*, con o senza aggiunta di zucchero, nonchè il *latte in pani*, e le *polveri di latte.*

Il *Latte pastorizzato* o *sterilizzato* si riconosce alle prove indicate a latte (V. pag. 365). Esso ha la stessa composizione del latte naturale e non deve contenere sostanze antisettiche o altri agenti di conservazione.

I *Latti condensati* sono per lo più concentrati sino ad ⅓ del loro volume. La loro composizione è alquanto variabile, secondo il grado di concentrazione e l'aggiunta di zucchero (V. oltre). I buoni prodotti devono presentarsi con colore leggermente giallognolo; non devono avere odore disgustoso nè sapore caseoso; devono essere omogenei, senza grumi di coagulo, nè gocce di grasso, nè separazione di sostanza cristallina (lattosio).

I latti condensati sono generalmente riposti in scatole saldate; l'analisi va fatta subito dopo aperto il recipiente, perchè il prodotto si altera facilmente, in ispecie se senza o con poco zucchero: in essa ha speciale importanza la ricerca di antisettici ed altri agenti di conservazione (V. Latte n. 11), dei metalli pesanti, e l'esame bacteriologico.

Il *Latte in pani* e le *Polveri di latte* sono costituite da latte ridotto, mediante procedimenti speciali, allo stato secco: in cui vi è sovente aggiunta di zucchero, talvolta di piccole quantità di bicarbonato sodico o di fosfati, qualche antisettico, acido citrico, ecc.

L'analisi di questi prodotti comprende le stesse determinazioni indicate per il latte naturale e si eseguiscono cogli stessi metodi ivi indicati, rimescolando bene il prodotto e diluendolo con acqua tiepida in modo da portarlo presso a poco alla concentrazione del latte naturale (circa 12% di sostanza secca) (1): è inoltre molto importante l'esame bacteriologico.

(1) Per il latte congelato bisogna tener presente, che l'analisi deve essere eseguita su un campione opportunamente fatto da tutta la massa del latte, senza di che i risultati possono essere completamente errati.

Per i prodotti preparati con aggiunta di zucchero, la determinazione del saccarosio e degli altri zuccheri, cioè del lattosio ed eventualmente dello zucchero invertito formatosi per inversione del saccarosio, si fa coi metodi seguenti.

Determinazione degli zuccheri nei latti condensati. – Aperto il barattolo contenente il latte condensato, questo si rimescola ben bene, per renderlo omogeneo, indi se ne pesano 40 gr. in una capsula (1) e si introducono in un palloncino graduato da 200 cm.^{3} lavando la capsula con acqua bollente. Si diluisce ancora con acqua bollente, sino a circa 160–165 cm.^{3}, si scalda qualche minuto a b. m., vi si aggiungono 10–15 gocce di acido acetico concentrato, per coagulare le sostanze albuminoidi, si agita per qualche minuto, sino a che il coagulo siasi bene separato, e si raffredda rapidamente. Si aggiungono quindi 10 cm.^{3} di acetato basico di piombo, e, dopo un quarto d'ora, 20 cm.^{3} di una soluzione satura di solfato sodico. Indi si porta a segno con acqua fredda ponendo in più 4 cm.^{3} di acqua per compensare il volume occupato dal coagulo (2) si agita bene, si lascia depositare e infine si filtra per filtro a pieghe.

Il *liquido filtrato* serve per eseguire le diverse determinazioni come è indicato oltre. Vi si determina cioè la polarizzazione prima e dopo inversione, e si determina pure il suo potere riducente. Dalle due polarizzazioni si calcola il saccarosio secondo Clerget; indi si calcola anche il saccarosio secondo il metodo Girard, cioè dalla polarizzazione trovata direttamente, diminuita di quella dovuta allo zucchero riducente calcolato come lattosio. Se i risultati ottenuti coi due metodi sono concordanti, non è presente zucchero invertito, e si prende allora come percentuale di lattosio quella calcolata dal potere riducente. In caso contrario, è presente zucchero invertito; allora la percentuale di saccarosio da prendersi è quella trovata secondo Clerget, e il lattosio e

(1) Per il latte in pani od in polvere bastano 20 grammi, tenendo conto di ciò opportunamente nei calcoli, che nel testo sono indicati per il caso che si siano presi 40 gr. di sostanza.

(2) La quantità d'acqua indicata rappresenta la media di numerose determinazioni eseguite su molti campioni di latte condensato, e corrisponde assai bene nella maggior parte dei casi.

Quando si abbia in esame dei latti condensati molto grassi (non scremati) può essere utile di verificare il volume occupato dal coagulo. A questo scopo si trattano nel modo suddetto, in due palloncini di 200 cm.^{3} rispettivamente gr. 40 e 20 di latte, aggiungendo poi acetato di piombo e solfato sodico nel modo e nelle quantità indicate, infine si porta a segno, si agita e si filtra. Si osservano al saccarimetro, in tubi da 20 cm., le soluzioni filtrate: siano a e b le polarizzazioni rispettive delle soluzioni di gr. 40 e 20 di latte. Il volume v delle sostanze insolubili (coagulo) contenute in gr. 20 di latte è dato dalla formula:

$$v = 100 \frac{a - 2b}{a - b}$$

Moltiplicando v per 2 si hanno quindi i cm.^{3} di acqua da aggiungersi alla soluzione di gr. 40 di latte, portata a 200 cm.^{3} per compensare il volume occupato dal coagulo.

Se si hanno da analizzare diversi campioni di latte dello stesso tipo si può adottare la correzione calcolata nel modo ora detto.

lo zucchero invertito si calcolano, mediante un sistema di equazioni, dalla polarizzazione diretta (diminuita di quella dovuta al saccarosio) e dal potere riducente.

Ecco ora il procedimento da seguirsi in queste determinazioni e nei calcoli relativi.

1. Determinazione del saccarosio per inversione. – *a*) 50 cm.^{3} del *liquido filtrato* si portano a 100 cm.^{3} (1) e si osservano direttamente in tubo da 20 cm.^{3} al saccarimetro a scala Ventzke. La polarizzazione letta si moltiplica per 2 e si avrà così P, cioè la polarizzazione del liquido filtrato.

b) Altri 50 cm.^{3} del *liquido filtrato* si versano in un palloncino da 100 cm.^{3}, vi si aggiungono 5 cm.^{3} di acido cloridrico di D = 1.10, si scalda per ¼ d'ora in bagno d'acqua a 68°-70° per invertire il saccarosio, poi si raffredda, si neutralizza con soda caustica al 30% (indicatore fenolftaleina), si porta il volume a 100 cm.^{3} e si osserva in tubo da 20 cm.^{3} al saccarimetro, notando esattamente la temperatura t del liquido. La polarizzazione letta si moltiplica per 2 e si avrà così P_1, cioè la polarizzazione del liquido primitivo dopo inversione.

Il *saccarosio* per cento S, contenuto nel latte condensato, si ha dalla formula di Clerget (2):

$$S = 5 \times \frac{26.048\,(P - P_1)}{142.66 - 0.5\,t} \qquad \text{(I)}$$

2. Determinazione del lattosio e del saccarosio secondo C. Girard. – *a*) In una parte del *liquido filtrato* che ha servito per l'osservazione diretta al saccarimetro secondo 1, *a*), si determina il lattosio mediante il liquido di Fehling (50 cm.^{3} diluiti con 200 cm.^{3} di acqua), facendo bollire 6 minuti (3).

Se n è la diluizione totale subìta dal liquido filtrato primitivo per ottenere la soluzione adoperata nella titolazione Fehling, e se a è il numero di cm.^{3} della soluzione così diluita occorsi per decolorare i 50 cm.^{3} del liquido di Fehling, il *lattosio* (idrato) L contenuto in 100 gr. del latte analizzato è dato dalla formula:

$$L = \frac{676\,n}{4\,a} \qquad \text{(II)}$$

(1) Le formule successive valgono usando recipienti graduati in cm.^{3} Mohr (Vedasi al Cap. Zuccheri).

(2) In questa formula non si tien conto della variazione del potere rotatorio dello zucchero invertito colla concentrazione; volendo tenerne conto, si procederà come è indicato al Cap. Zuccheri.

(3) Si possono anche adoperare 10 cm.^{3} di liquido di Fehling e 40 di acqua, come è indicato al Cap. Zuccheri (Metodi generali) e a latte (n. 8) tenendone debito conto nel calcolo; se a è il numero di centimetri cubi di soluzione diluita occorsi per decolorare i 10 cm.^{3} di liquido di Fehling adoperati, si dovrà nella formula (II), in luogo di a porre 5 a.

b) Dal lattosio così trovato, si calcola la polarizzazione ad esso dovuta, dividendola per 0.3295 (gr. di lattosio in 100 cm.^{3} che deviano 1° Ventzke). Togliendo questa polarizzazione da quella diretta P del liquido primitivo (V. indietro, n. 1-*a*) moltiplicata per 5, si ha la polarizzazione dovuta al solo saccarosio presente; e da questa si calcola poi il saccarosio, sapendo che 1° Ventzke corrisponde a gr. 0.26048 di saccarosio in 100 cm.^{3}. Quindi la percentuale di *saccarosio* è data dalla formula (1):

$$S = 0.26048 \left(5\,P - \frac{L}{0.3295}\right) \tag{III}$$

3. Determinazione del lattosio e dello zucchero invertito in presenza uno dell'altro. – Se è presente zucchero invertito in quantità sensibile (ciò che accade talvolta se il latte non è stato ben conservato), si determina anzitutto il saccarosio per cento secondo Clerget (V. indietro, formola 1ª); indi si calcola la polarizzazione R dovuta al lattosio e allo zucchero invertito, sottraendo dalla polarizzazione diretta P del liquido primitivo (V. al n. 1-*a*) moltiplicata per 5, quella dovuta al saccarosio per cento (la quale si ottiene moltiplicando la percentuale di saccarosio per 3.839).

Si calcola pure, dai dati della titolazione Fehling (V. al n. 2-*a*), il numero F di cm.^{3} di liquido di Fehling che sarebbero ridotti dagli zuccheri riduttori totali presenti in 100 gr. di latte, mediante la formula (2):

$$F = \frac{25000\,n}{a}$$

Ciò posto, si introducono questi dati nelle equazioni:

$$3.035\,x - 1.191\,y = R$$

$$148\,x + 194\,y = F$$

in cui x è il per cento di *lattosio* ed y il per cento di *zucchero invertito*, e dalle quali si ricavano le formule:

$$x = \frac{194\,R + 1.191\,F}{765} \tag{IV}$$

$$y = \frac{3.035\,F - 148\,R}{765} \tag{V}$$

che permettono di calcolare le percentuali cercate.

(1) Si possono abbreviare i calcoli fin qui esposti, servendosi delle Tavole compilate all'uopo da N. Vaccaroni (V. *Annali Lab. chim. Gabelle*, vol. VII, 1914, pag. 253).

(2) Se nella titolazione si sono adoperati 10 cm.^{3} di liquido di Fehling anzichè 50, si deve, nella formula, in luogo di *a* porre 5 *a*.

ESEMPIO: gr. 40 di latte condensato, sciolti in 204 cm.^{3} dopo aggiunta di acido acetico, di acetato di piombo, e di solfato di sodio danno un liquido, che, filtrato ed osservato, dopo diluizione del doppio, al saccarimetro, dà seguendo 1, *a:*

$$P = + 37.6$$

Il liquido invertito, osservato al saccarimetro seguendo 1, *b*, dà:

$$P_1 = -3; t = 12^0.5$$

Nel rimanente del liquido che ha servito alla polarizzazione secondo 1, *a* (diluizione $n=2$), si fa la titolazione Fehling seguendo 2, *a*, e si ha:

$$a = 25.5 \text{ cm.}^3$$

Con questi dati si calcola:

Il saccarosio, con la formula di Clerget (I), introducendovi i valori di P e di P_1 e quello di t. Si avrà cioè:

$$S = \frac{26.048\,(+ 37.6 + 3)}{142.66 - 0.5 \times 12.5} \times 5 = 38.76\%.$$

Il lattosio (se non si presume la presenza di zucchero invertito) con la formula (II) introducendovi il valore di a. Si avrà così:

$$L = \frac{676 \times 2}{4 \times 25.5} = 13.25\%.$$

Il saccarosio, secondo Girard, con la formula (III), introducendo il valore di P sopraindicato ed il valore di L trovato; cioè:

$$S = 0.26048 \left(5 \times 37.6 - \frac{13.25}{0.3295}\right) = 38.50\%$$

Presumendo invece la presenza di zucchero invertito in quantità sensibile, si calcolano il lattosio x e lo zucchero invertito y con le formule (IV) e (V), ponendo in esse:

$$R = 37.6 \times 5 - 38.76 \times 3.839 = 39.2$$

$$F = \frac{25000 \times 2}{25.5} = 1960.8.$$

Introducendo questi valori nelle due formule suddette si avrà:

$$x = \frac{194 \times 39.2 + 1.191 \times 1960.8}{765} = 12.99\%$$

$$y = \frac{3.035 \times 1960.8 - 148 \times 39.2}{765} = 0.20\%$$

Il latte esaminato contiene dunque zucchero invertito, e ciò spiega perchè il metodo Girard non dà per il lattosio ed il saccarosio risultati identici a quelli ottenuti con gli altri metodi. In tal caso il valore da prendersi per il saccarosio è quello trovato con la formula di Clerget, e perciò il latte di cui si tratta contiene:

Saccarosio	= 38.76%
Lattosio	= 12.99%
Zucchero invertito	= 0.20%

Ordinariamente nei latti ben preparati non si trova zucchero invertito, o, quanto meno, in piccolissima quantità.

BURRO

Grasso contenuto nel latte, separato dagli altri componenti, ma contenente ancora incorporata una certa quantità di latticello: è semipastoso, bianco o leggermente gialliccio, con odore e sapore gradevoli, ed irrancidisce facilmente.

Le sofisticazioni del burro si fanno principalmente con l'oleomargarina (1), meno frequentemente con altri grassi animali o vegetali (sevo, burro di cocco, stearina di cotone, olii); talvolta vi si incorpora pure notevole quantità di acqua o vi si aggiungono conservativi (sale comune, borace od acido borico, acido salicilico, formolo, fluoruri o fluoborati, ecc.) o sostanze coloranti; ben di rado oramai si notano le sofisticazioni assai grossolane con gesso, creta, farina, glucosio, silicato di soda e simili.

Le ricerche e le determinazioni più importanti da farsi sono quelle descritte ai n. 1, 2, 3, 4, 11, 12, 15, le quali generalmente sono sufficienti per giudicare se un burro è genuino (2); ma volendo fare un'analisi più completa si possono eseguire anche le prove descritte agli altri numeri; si intende poi che, ove non sia altrimenti indicato, le ricerche si fanno sempre sul grasso di burro fuso e filtrato.

1. Determinazione del Numero degli acidi volatili. – Per Numero degli acidi volatili (N. a. v.), anche conosciuto col nome di Numero o Indice di Reichert–Meissl (N. R. M.), si intende il numero di cm.^{3} di alcali $^1/_{10}$ normale necessari per neutralizzare gli acidi volatili solubili nell'acqua ottenuti da 5 gr. i grasso di burro, previamente fuso e filtrato. Si eseguisce seguendo esattamente il metodo indicato al Cap. Sostanze grasse (V. oltre, a pag. 404).

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905) indicano il metodo Reichert–Meissl-Wolny con le modificazioni di Leffmann e Beam (V. le osservazioni in proposito a questo metodo al Cap. Sostanze grasse, a pag. 405).

Il grasso di burro, per il suo notevole contenuto in gliceridi di acidi volatili dà un numero di acidi volatili (N. a. v.) molto elevato, mentre gli altri grassi animali ed anche la maggior parte degli olii vegetali lo danno molto basso, raramente più di 1, eccettuato l'olio di cocco pel quale si ha circa 7–9.

La presenza nel burro di acido salicilico o di acido benzoico in proporzione superiore a quella che può essere normalmente usata come conservativi (1-2‰) innalza l'indice degli acidi volatili (3).

---

(1) Vedasi a questo proposito anche gli articoli Oleomargarina (V. oltre al Cap. Sostanze grasse, a pag. 463) e Burro artificiale (V, pag. 385).

(2) In alcuni paesi alle indicate determinazioni si aggiunge anche quella dell' indice di Crismas, ossia della temp. critica di soluzione (Vedi, Villavecchia–Nicolardot. Traduz. francese di quest'opera, pag. 48).

(3) GRIMALDI: *Annali Laboratorio Centrale delle Gabelle*, Vol. VI, pag. 631.

2. Esame al burrorifrattometro. – Il burrorifrattometro di Zeiss, che qui si descrive (Vedi fig. 58), è una modificazione del comune rifrattometro di Abbe, provvista di apparecchio di riscaldamento mediante una corrente di acqua calda che si fa circolare intorno ai prismi, fra i quali è posto il grasso da esaminare, e di una scala speciale micrometrica, collocata nel tubo che porta l'oculare, divisa in 100 parti, delle quali lo zero corrisponde a un indice di rifrazione di 1.4220 ed il cento a un indice di 1.4895: queste parti costituiscono i così detti *Gradi rifrattometrici*. La scala è poi resa mobile nel campo dell' apparecchio a mezzo di un tamburo, la cui vite micrometrica permette di determinare i decimi delle divisioni della scala.

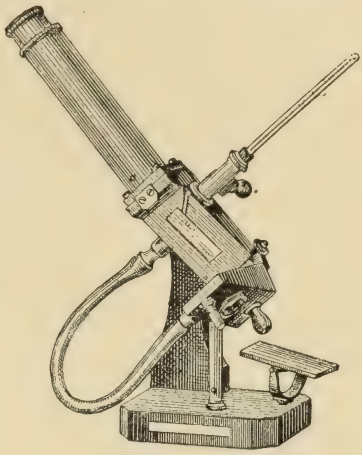

Fig. 58.

I prismi di questo strumento sono acromatizzati in modo da rendere la linea limite della riflessione totale, cioè la linea di separazione del campo illuminato da quello scuro (che si osserva guardando nell'oculare dello strumento, in presenza della sostanza grassa) perfettamente netta ed incolora nel caso del burro. Con altri grassi invece, che hanno un potere dispersivo diverso da quello del burro, il campo illuminato presenta delle frange colorate e la linea limite appare azzurra quando la dispersione è superiore a quella del burro e rossa quando è inferiore.

Per fare l'osservazione si aprono i due prismi combacianti dell'apparecchio e se ne pulisce accuratamente la superficie libera mediante una tela morbida leggermente imbevuta di alcool e d'etere. In seguito si lascia cadere sulla superficie di uno dei prismi (inclinando lo strumento in modo che la superficie del prisma mobile rimanga orizzontale) due o tre gocce del grasso fuso e filtrato; indi si rinchiudono nuovamente i prismi e mediante apposito congegno si fanno combaciare perfettamente. Dopo di che si fa circolare attorno ai prismi una corrente d'acqua a 35°, proveniente da un recipiente di almeno 10 litri, debitamente riscaldato. Intanto si dà allo specchietto, posto alla base dell'istrumento, una posizione tale che, riguardando attraverso il canocchiale, veggasi bene distinta la linea di separazione che divide la metà sinistra del campo fortemente illuminata dalla metà oscura (linea di estinzione).

Inoltre ci si accerta che il grasso fuso riempia regolarmente e intieramente il sottile spazio che separa i due prismi, ciò che si fa osservando, con la lente o ad occhio nudo, la piccola immagine rettangolare della superficie del prisma, vista a circa 1 cm. al di sopra dell'oculare.

Infine si osserva, dall'oculare, la linea di estinzione, la quale da principio è incerta, ma quando l'apparecchio ha assunto la temperatura costante di 35° e vi si mantiene per qualche minuto, appare ben fissa e netta. Allora si nota la divisione della scala, con la quale coincide la linea di estinzione, e si osserva se questa è incolora oppure colorata. La divisione della scala così letta è il *grado rifrattometrico*.

Prima di fare l'esame del burro, o almeno di tempo in tempo, è necessario verificare l'esattezza della scala ponendo fra i due prismi tre o quattro gocce del *liquido normale*, unito ad ogni apparecchio insieme all'indicazione della rifrazione che ad ogni singola temperatura deve dare il liquido normale.

Se la temperatura di osservazione non fosse a 35° si può, entro limiti di pochi gradi, fare una correzione, tenendo presente che tale correzione è di 0.55 per ogni grado di temperatura, da aggiungersi all'indice letto, se la temperatura alla quale fu fatta l'osservazione era maggiore della voluta, e da togliersi se essa era inferiore: ad es. un burro che, alla temperatura di 40°, segna un grado rifrattometrico di 44, alla temperatura di 35° segnerà invece:

$$44 + (0.55 \times 5) = 46.75.$$

L'uso del burrorifrattometro è prescritto dai *Met. uff. del Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905).

3. Esame microscopico alla luce polarizzata. – Si eseguisce con un microscopio provvisto di apparecchio polarizzatore, e adattando sul diaframma del microscopio, e quindi sotto al preparato, una laminetta di selenite dello spessore di circa 1/5 di millimetro. L'ingrandimento deve essere di 150–170 diametri.

Da prima si porta il prisma analizzatore perpendicolare al prisma polarizzatore, in modo che il campo appaia colorato in verde; poscia si gira di 90° l'analizzatore e allora il campo apparisce di colore roseo tendente al violaceo.

La preparazione della sostanza si fa schiacciando fra due lastrine portaoggetti una porzioncina di burro non più grossa di un pisello, operando in modo che i vetrini diventino pellucidi per l'interposizione del grasso. Indi si osserva al microscopio accomodato nel modo predetto, per avere il campo roseo.

Col burro puro, che non sia stato previamente fuso, non si osserva alcun cambiamento di tinta, ma solo si scorgono delle granulazioni più cupe sul fondo roseo. Il burro salato si comporta allo stesso modo; soltanto, quando passa sotto il campo del microscopio qualche cristallino di sale, in corrispondenza di questo, la luce è più viva, ma la colorazione non muta.

Col burro fuso si osserva un campo disseminato di gruppi irregolari o raggiati, brillanti, iridescenti, riflettenti tutti i colori dello spet tro, con predominio del giallo, del verde e dell'azzurro.

L'oleomargarina si comporta come il burro fuso.

Coi miscugli di burro e margarina si osserva un campo bruno disseminato di punti brillanti variamente colorati, che sono tanto più numerosi quanto maggiore è la quantità di margarina commista al burro.

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905) indicano questo saggio.

4. Peso specifico. – Si determina a 100° seguendo i procedimenti indicati al Cap. Sostanze grasse, a pag. 395.

5. Determinazione dell'acqua. – Si pesano 5–10 gr. di burro in una capsula di porcellana o di platino e si tengono in stufa a 100°–105° per sei ore. La capsula, lasciata raffreddare in essicatore, si pesa e la differenza dei due pesi, riferita a 100, esprime la quantità d'acqua % del burro.

Questo metodo è riportato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905).

6. Determinazione delle ceneri. – In una capsula di porcellana o di platino si inceneriscono 10 gr. di burro con cautela ed a bassa temperatura; dopo il raffreddamento si pesano le ceneri ottenute, le quali, moltiplicate per 10, daranno le ceneri per cento di burro.

Si può a tale scopo incenerire anche il residuo della determinazione dell'acqua (V. n. 5).

Questo procedimento è dato dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905). In questi però, alla determinazione delle ceneri, precede quella della *materia non grassa* priva d'acqua. Si tratta cioè il residuo della determinazione dell'acqua (V. n. 5) con alcool assoluto ed etere, raccogliendo il residuo su filtro tarato: si secca e si pesa il filtro col suo contenuto e si ha così il *non grasso*: incenerito questo col filtro si ha il peso delle ceneri.

7. Determinazione del cloruro di sodio. – Le ceneri pesate si sciolgono nell'acqua, si porta a volume noto, si filtra, e su una parte aliquota del filtrato si determina il cloro, sia volumetricamente, sia ponderalmente. Dalla quantità di cloro si calcola il cloruro di sodio.

Questo procedimento è dato dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905).

8. Determinazione del grasso:

a) Mediante l'acidobutirrometro Gerber:

Si usa in questo caso il butirrometro a due aperture (fig. 59); in esso, al tappo inferiore, è innestato un bicchierino, nel quale si pesano gr. 4–5 di burro, ben mescolato. Si chiude l'apertura piccola del butirrometro, che si capovolge e, per l'apertura grande, vi si introducono 10 cm.^{3} di acido solforico di densità 1.820–1.825 a 15° (come per il latte), poi 10 cm.^{3} di acqua distillata ed 1 cm.^{3} di alcool amilico e poscia si chiude l'apertura grande col tappo portante il bicchierino, in modo che questo rimanga entro il butirrometro. Questo si immerge in un bagno-maria a 50°–55°; si attende che il burro sia fuso e poi si agita lentamente, per sciogliere il latticello; riposto ancora l'istrumento nel bagno-maria per qualche minuto, si centrifuga, si riporta nuovamente nel bagno a 65° e si fa la lettura.

Fig. 59.

La percentuale di grasso (G) si ricava colla seguente formula:

$$G = \frac{5 \times n}{p} - 0.5$$

nella quale n è il numero delle linee lette sul butirrometro, p la quantità di burro pesata e la costante 0.5 rappresenta un errore medio in più che va detratto.

b) Per estrazione diretta. – Gr. 10 di burro, mescolati a pomice e disseccati, vengono esauriti, con etere anidro in apparecchio estrattore per circa 12 ore o direttamente a caldo, decantando la soluzione eterea su un filtro a pieghe ed in palloncino tarato, lavando bene il filtro con etere, che si raccoglie nello stesso palloncino. La soluzione eterea viene distillata a bassa temperatura ed il palloncino col grasso residuo si tiene in stufa ad acqua fino a che non diminuisca più di peso. Ripesando allora il palloncino e moltiplicando per 10 si ha il grasso contenuto in 100 gr. di burro.

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A I. e C.* indicano entrambe queste determinazioni secondo i procedimenti su descritti.

Il grasso di burro si può determinare anche *per via indiretta*, togliendo da 100 di burro, l'acqua (V. n. 5) ed il residuo non grasso (V. n. 6), con minore esattezza però che coi due metodi precedenti.

9. Determinazione del Numero di saponificazione. – Si determina sul grasso del burro nel modo indicato al Cap. Sostanze grasse, a pag. 402.

10. Determinazione del Numero di iodio. – Si determina sul grasso di burro nel modo indicato al Cap. Sostanze grasse, pag. 407.

11. Ricerca dei conservativi ed antisettici.

I più comuni si ricercano nel seguente modo:

a) Acido borico e borati. – Si opera come fu indicato per il latte (V. Latte, pag. 364) incenerendo 10 gr. di burro.

Volendone eseguire una determinazione quantitativa si carbonizzano gr. 10–20 di burro in presenza di carbonato sodico; si scioglie in acqua il residuo della carbonizzazione, si porta ad un dato volume e si procede come è indicato a Carni (pag. 336).

b) Acido salicilico e salicilati. – Circa 20 gr. di burro si agitano bene a caldo, con una soluzione al 10% di bicarbonato sodico; si separa il liquido acquoso, lo si acidifica con acido solforico diluito e si estrae con un miscuglio a parti eguali di etere etilico e di etere di petrolio; si separa l'etere, si evapora e nel residuo si ricerca l'acido salicico come fu indicato in questo Cap. all'art. Latte, pag. 363.

c) Acido benzoico, formaldeide, fluoruri, fluoborati. – Si ricercano usando i metodi a tale scopo indicati per il latte, operando sia sul burro tal quale sia sul liquido acquoso separatone per fusione (Vedi Latte, n. 11, pag. 365).

12. Ricerca di sostanze estranee varie. – Si fanno bollire con acqua 10–20 gr. di burro, si filtra il liquido acquoso ed in questo si ricerca, coi comuni metodi analitici, la presenza di allume, di borace, di silicato sodico, di zucchero, di glucosio.

Altri 10–20 gr. di burro si trattano con etere e si filtra; poi si lava bene con etere la parte insolubile. Se questa è molto abbondante si ricerca in essa l'amido al microscopio, il gesso, la creta, ecc., coi soliti metodi analitici.

13. Ricerca delle sostanze coloranti. – La colorazione del burro è tollerata in Italia, purchè non sia fatta con colori proibiti, quali il Giallo Martius, il Giallo Vittoria, il Giallo metanile. Essa si fa generalmente con l'anatto o oriana, poi con lo zafferano, la curcuma, raramente con la carota; si usano però anche colori sintetici (Giallo anilina, Giallo-burro).

Il burro naturale, sciolto in etere di petrolio o trattato a caldo con alcool etilico o metilico, dà soluzioni colorate appena in paglierino chiaro; quello colorato artificialmente dà invece una soluzione più o meno gialla.

Per ricercare la sostanza colorante aggiunta (1) si fanno bollire

(1) A. Bianchi: Sulla ricerca, nel burro, di materie coloranti estranee. *Annali di Chim. Appl.* V, 1916, pag. 1.

a ricadere 15–20 gr. di burro con circa 40 cm.^{3} di alcool metilico: si lascia raffreddare bene (meglio in ghiaccio), si filtra e sul residuo di alcune gocce della soluzione alcoolica evaporata in capsuline di porcellana si aggiunge a goccia a goccia, facendolo scorrere sulle pareti, acido solforico, nitrico o cloridrico concentrati, osservando il colore che si manifesta.

Il modo di comportarsi del residuo ottenuto dal burro puro e dal burro colorato con varie sostanze coloranti è indicato nella Tabella XXXIV a pag. seguente.

Un procedimento analogo è indicato nei *Met. uff. del Labor. del Min. di A. I. e C.*

14. Ricerca degli olii vegetali. – Per conoscere se un burro fu sofisticato con olii vegetali o, più propriamente, con surrogati contenenti olii vegetali, si possono fare le solite reazioni cromatiche, specialmente quelle che servono a caratterizzare gli olii di sesamo (Reaz. Villavecchia e Fabris), di cotone (Reaz. Halphen), e di arachide, che sono descritte ai singoli olii (V. Cap. Sostanze grasse). Si può anche fare la ricerca della fitosterina come è indicata al Cap. Sostanze grasse, Grasso di maiale, pag. 467.

15. Ricerca del burro di cocco. – Si segue il metodo di Polenske, secondo il quale si determinano i cm.^{3} di alcali decinormali occorrenti alla neutralizzazione degli acidi volatili insolubili (*Numero di Polenske, N.° degli acidi volatili insolubili, Nuovo numero del burro*). Questa determinazione si può fare direttamente od indirettamente nel seguente modo:

a) Direttamente. – Sopra gr. 5 di grasso di burro si procede alla separazione degli acidi volatili, come è già stato indicato per le determinazione del N. a. v. (V. Sostanze grasse, pag. 404) facendo in modo però che la distillazione proceda più rapida, onde ottenere i 110 cm.^{3} di distillato in 20 minuti circa, e che il liquido distillato abbia una temperatura di circa 20°–23°. Il palloncino, con i 110 cm.^{3} precisi di distillato, si immerge per circa 15 minuti in acqua fredda e poi si filtra su un filtro del diametro di 8 cm.

Il filtrato serve, come al solito, per la determinazione degli acidi solubili, mentre gli acidi volatili insolubili, raccolti sul filtro (se sono liquidi è molto probabile la presenza del burro di cocco) si lavano per tre volte con 15 cm.^{3} di acqua distillata, colla quale ogni volta si era dapprima lavato il tubo del refrigerante ed il palloncino. Ordinariamente bastano questi tre lavaggi per asportare tutti gli acidi volatili solubili; si può accertarsene verificando che gli ultimi 10 cm.^{3} dell'ac-

Tabella XXXIV.

Reazioni distintive delle sostanze coloranti per il burro.

SOSTANZA	Acido solforico conc.	Acido nitrico conc.	Acido cloridrico conc.
Burro solo	Gradatamente rossiccio fino a cremisi	Il residuo giallo assume tono giallo bruno	Subito, nulla: col riposo talvolta leggerissimo color rosso
Burro con anatto	Verde, azzurro e lentamente violaceo	Azzurro fugace, che passa al verdastro chiaro o poi incoloro	Il residuo giallo assume tono arancione
Burro con curcuma (1)	Rosso–violaceo	Rosso violaceo abbastanza fugace	Rosso violaceo: evaporato l'acido, colore brunastro che torna violetto per aggiunta d'acido
Burro con zafferano	Bleu–scuro, che si fa rapidamente rosso –violaceo e indi rosso–bruno	Azzurro, che passa subito al verde e indi ai rossastro	Il residuo assume solamente un tono più bruno
Burro con carota	Bruno–violaceo, fino a porpora, che gradatamente ritorna violaceo e bruno	Giallo scuro e indi giallo chiaro	Bruno leggero
Burro con Giallo Martins	Giallo che passa al rossastro	Giallo con separazione di goccioline rossiccie	Giallo e poi precipitato giallo che diviene aranciato con ammoniaca
Burro con Giallo Vittoria	Color bruno, che ritorna giallo canarino con ammoniaca.	Come con acido solforico	Scolorisce, ma ricompare giallo per aggiunta di ammoniaca
Burro con Giallo metanile	Rosso–cremisi (2)	Rosso cremisi che passa tosto al rosso–violaceo	Rosso cremisi
Burro con Giallo anilina	Non cambia	Non cambia	Non cambia
Burro con Giallo Sudan	Rosso–cremisi, più o meno intenso (3)	Rosso–cremisi	Rosa.
Burro con Giallo – burro (dimetilamidoazobenzol)	Rosso che passa immediatamente al giallo e torna rosso diluendo con acqua	Rosso–cremisi	Rosso–cremisi

(1) Con ammoniaca il residuo dà colorazione bruno-rossiccia; evaporando l'ammoniaca residuo giallo-bruno, che con acido cloridrico dà colore violetto.

(2) Rosso-cremisi anche usando i varii acidi molto diluiti.

(3) Color rosso usando i varii acidi diluiti.

qua di lavaggio siano neutralizzati da una goccia di alcali N/10: in caso contrario si lavano una quarta volta.

Ciò fatto si ripete pure per tre volte il lavaggio del refrigerante e del filtro con 15 cm.^{3} ogni volta di alcool a 90%, e la soluzione alcoolica degli acidi grassi insolubili, raccolta nel palloncino, si titola con alcali N/10, indicatore fenolftaleina: i centimetri cubici di alcali, occorrenti alla neutralizzazione, rappresentano il numero degli acidi volatili insolubili (N. a. v. i.).

b) Indirettamente. – Il numero degli acidi volatili (N. a. v.) sta in una certa correlazione col numero degli acidi volatili insolubili (N. a. v. i.), onde si può, avendo già il primo, calcolare il secondo dalla formula:

$$(\text{N. a. v. i.}) = \frac{(\text{N. a. v.}) \times 7}{10}$$

se il N. a. v. è inferiore a 27, e con la formula

$$(\text{N. a. v. i.}) = \frac{(\text{N. a. v.}) \times 5}{10}$$

se il N. a. v. è superiore a 27.

La seguente tabella dà già calcolata tale correlazione per i burri genuini a seconda del N. a. v.

N. a. v.	N. a. v. i.	
	Limiti estremi normali	Massimo tollerabile
20 – 21	1.3 – 1.4	1.9
21 – 22	1.4 – 1.5	2.0
22 – 23	1.5 – 1.6	2.1
23 – 24	1.6 – 1.7	2.2
24 – 25	1.7 – 1.8	2.3
25 – 26	1.8 – 1.9	2.4
26 – 27	1.9 – 2.0	2.5
27 – 28	2.0 – 2.2	2.7
28 – 29	2.2 – 2.5	3.0
29 – 30	2.5 – 3.0	3.5

Per un'aggiunta di burro di cocco al burro, il N. a. v. i. si innalza proporzionalmente a tale aggiunta, e precisamente:

Percentuale di burro di cocco aggiunto	Aumento medio del N. a. v. i.
10	1.00 (0.8 – 1.2)
15	1.80 (1.4 – 1.8)
20	1.90 (1.9 – 2.2)

Nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905) è indicato, per questa ricerca, l'uso del metodo Muntz e Coudon, basato sul differente rapporto che esiste fra gli acidi volatili solubili ed insolubili calcolati in acido butirrico, nel burro di cocco e nel burro, tale rapporto sarebbe:

$$\frac{\text{Acidi insolubili}}{\text{Acidi solubili}} \times 100 = 10 - 15(\text{Burro});\ 250 - 280\ (\text{Burro di cocco}).$$

***

La composizione dei *Burri naturali* varia secondo la regione, la razza, l'individuo, il regime alimentare, ed altre cause; è difficile perciò dare per essa valori medi o limiti assoluti, ma occorre riferire i dati trovati a quelli di burri genuini della stessa regione ed epoca, e con essi confrontarli. Non conoscendo l'origine del burro non è possibile dare una risposta decisiva che su alcune costanti (ad esempio percentuale in grasso, in acqua, in ceneri, peso specifico, indice di rifrazione), ma si deve andare cauti nell'affermare una sofisticazione se i dati ottenuti non siano tali da non lasciare dubbio o questo non sia eliminato dall'esito affermativo e concordante delle prove. È bene d'altra parte tener presente che il burro avente composizione anormale è una eccezione, dovuta, in genere, a cattive condizioni dell'animale per denutrizione o per malattia (1).

Il burro fonde a 30°–40° in un liquido oleoso, giallo, detto *grasso di burro*, soprastante a poco liquido acquoso, torbido, con sparsi coaguli di sostanze albuminoidi· cogli ordinari solventi (etere, benzolo, ecc.) dà soluzioni torbide; coi soliti reattivi per gli olii non dà reazioni cromatiche sensibili, a meno che non sia irrancidito. Esso è costituito dal grasso di burro e da una certa quantità di sostanze non grasse+acqua, albuminoidi, zucchero di latte, sali) che può arrivare al 15–16% del burro, ma che nei buoni burri è generalmente circa il 12%.

I caratteri fisici e chimici del grasso di burro oscillano generalmente nei seguenti limiti:

Densità a 98°–100° . . . . . = 0.865 – 0.868
Punto di fusione . . . . . = 29° – 34°
» » *solidificazione* . . . . . = 19° – 23°
» » *fusione degli acidi grassi insolubili* = 38° – 45°
» » *solidificazione* » » » = 33° – 38°.

(1) Il *Reg. sulla Sanità pubblica* del 3 Febbraio 1901 vieta, all'art. 107 *b*), di vendere, ritenere per vendere o somministrare ai propri dipendenti derivati del latte proveniente da animali colpiti dalle infermità indicate all'art. 114 (V. Latte, Nota a pag. 366).

Numero di acidità: il burro fresco contiene piccolissima quantità di acidi liberi (meno di 0.5%), ma siccome irrancidisce facilmente viene in breve tempo ad assumere una acidità più elevata.

Numero di saponificazione = 222 – 232; (un numero di saponificazione molto basso può indicare presenza di altre sostanze grasse, il cui *N.S.* è in generale di 195 – 200; un numero molto alto può indicare presenza di burro di cocco il cui *N.S.* è, in generale, di 250 – 265.

Numero di iodio = 26 – 40.

Numero degli acidi fissi (Hehner) = 85 – 91.

Numero degli acidi volatili (Reichert) = 26 – 30, eccezionalmente fino a 33. Il burro di cocco ha da 7 a 9; gli olii vegetali ed i grassi animali intorno ad 1 o poco più.

Numero degli acidi volatili insolubili (Polenske) = 2.20 – 3.00 (V. a tale proposito la tabella riportata al n. 15).

Indice di rifrazione = 41 – 45 (a 40°); 44.5 – 46.5 (a 35°) e talvolta fino a 47.5.

Il *Reg. per l'applicazione della legge n.* 356 *del* 1894 contro le frodi nel commercio dei burri stabilisce quali siano i giudizi da trarre da alcune delle sopraindicate ricerche. Così per quanto riguarda il titolo del *N. di a. v.* indica di ritenere: *genuini* i burri il cui grasso ha un titolo non inferiore a 26 cm.^{3} di alcali decinormale, quando altre osservazioni non diano indicazioni contrarie; *sofisticati* quelli il cui titolo si riscontra inferiore a 20; *sospetti* quelli il cui titolo è compreso fra 20 e 26 e quando altri dati (età del burro, epoca dell'anno, ecc.) non permettano di decidere. In tale caso una buona prova per giudicare della genuinità di un burro sospetto può essere la *prova di stalla* (V. Latte, pag. 368 quando vi sia la possibilità di farla e, specialmente, quando si abbia notizia sicura sulla provenienza del burro.

Per la *prova rifrattometrica* (V. n. 2), devonsi ritenere *sofisticati* senz'altro i burri che al burrorifrattometro danno un indice superiore a 48 alla temp. di 35°. E così per l'*esame alla luce polarizzata* (V. n. 3) si prescrive di ritenere *sofisticati* i burri di recente prepaazione che presentano la struttura cristallina; per i burri, dei quali non è certa la recente preparazione, la struttura cristallina varrà a farli ritenere *sospetti*. Infine per quanto riguarda il *peso specifico* devonsi ritenere *sofisticati* i burri nei quali esso risulti, alla temperatura dell'acqua bollente, inferiore a 0.865 riferito all'acqua a 15°.

La composizione media del burro si può ritenere la seguente:

TABELLA XXXV.

Composizione media del burro.

Qualità	Acqua	Grasso	Albuminoidi	Lattosio ed acido lattico	Ceneri
Buono	12.20	87.00	0.30	0.40	0.10
Mediocre ...	16.00	82.75	0.53	0.60	0.12

BURRO DI SIERO

Oltre il burro di crema, finora descritto, viene in commercio anche il *Burro di siero*, prodotto più scadente del primo, ottenuto dal siero residuale della lavorazione dei formaggi mediante la scrematura, sia per affioramento spontaneo, sia meccanicamente. Esso si riconosce specialmente per la sua bassa percentuale di residuo secco magro, che difficilmente arriva al 0.5%.

Se la scrematura si ottiene invece separando il fiorito per cottura del siero acidificato si ha un'altro burro di siero, che è il cosidetto *Burro di fiorito o di ricotta*. In questo la percentuale del residuo secco magro sale fino al 2% per la forte proporzione di albuminoidi che esso contiene. Secondo Fascetti il burro ricottato si può agevolmente riconoscere nel seguente modo: si prepara una soluzione alcoolica di roccellina (gr. 0.5 in 150 cm.^{3} di alcool a 65°) ed a goccia a goccia si incorpora con due grammi di burro in modo che la pasta prenda una uniforme colorazione rosea. Allora se ne fa l'esame microscopico: il burro fresco e di pura crema apparisce incoloro, il burro di ricotta presenta macchie vivacemente colorate in roseo, dovute ai fiocchi di albumine che fissano intensamente il colorante.

Questo saggio vale semprechè il burro non sia stato, mediante lavature, privato dei residui casco-albuminosi derivanti dal fiorito col quale il burro fu fatto.

BURRO ARTIFICIALE

Il burro artificiale (*margarina, butirrina, butirrolo,* ecc.), comunemente si ottiene emulsionando l'oleo-margarina con latte magro, molto spesso aggiungendovi, in proporzioni varie, olii vegetali (sesamo, arachide, cotone), grassi animali (sevo pressato, premier-jus, grasso di maiale neutro), sostanze aromatiche (etere butirrico, cumarina), talvolta anche caseina, lattosio, giallo d'uovo; telvolta si colora anche artificialmente (anatto, colori del catrame), benchè la colorazione del burro artificiale non sia permessa.

Le costanti fisiche e chimiche di questo burro, fuso e filtrato, sono naturalmente in relazione alle sostanze grasse usate per prepararlo per la sua analisi si seguono i metodi indicati per i varii olii e grassi (V. Cap. Sostanze grasse), e per distinguerlo dal vero burro di vacca servono le determinazioni indicate per il burro. Pure con i metodi ivi indicati si eseguisce la ricerca delle sostanze estranee varie (farine,

sostanze minerali), degli agenti di conservazione (acido salicilico, borico, ecc.) e delle materie coloranti.

Per distinguere il vero burro di margarina dall'oleomargarina tal quale basta scaldarne una porzione entro tubo d'assaggio; il primo dà un liquido torbido, presso a poco come fa il burro naturale, l'oleomargarina dà invece un liquido perfettamente limpido. Inoltre se si scalda l'oleomargarina per qualche ora a 100°–105° essa non perde sensibilmente di peso, mentre il burro di margarina perde dal 10 al 16%.

Oltre al burro di margarina vi sono altri burri artificiali nei quali l'oleomargarina è sostituita, in tutto od in parte, da burro di cocco; anche per l'analisi di tali burri artificiali valgono i metodi generali d'analisi delle sostanze grasse e quelli speciali indicati per il burro (1).

FORMAGGIO

È formato dalle sostanze azotate (caseina, albumina) e grasse contenute nel latte, separate mediante coagulazione (con presame o per acidificazione), le quali, per effetto delle speciali fermentazioni che si producono durante la *maturazione* del formaggio danno origine a materie albuminoidi solubili (albumose, peptoni, ecc.), ad ammidi (acido fenilamidopropionico, tirosina, leucina), a prodotti ammoniacali, ad acidi grassi (lattico, propionico, caproico, ecc.). Il formaggio contiene inoltre dell'acqua e dei sali minerali, fra cui il cloruro di sodio aggiunto per la salatura.

Esso può essere a *pasta dura* (caseina solida, reazione alcalina, crosta senza muffe, maturazione contemporanea in tutta la massa) oppure a *pasta molle* (caseina fluidificata, reazione generalmente acida, crosta molle spesso con muffe, maturazione progressiva dalla periferia al centro).

L'analisi del formaggio comprende essenzialmente l'esame dei caratteri organolettici; le determinazioni quantitative dei principali componenti e cioè: acqua, sostanze azotate, grasso, ceneri; la ricerca di metalli pesanti o di altre sostanze estranee, per assicurarsi che il formaggio non sia alterato o nocivo; la ricerca della natura del grasso contenutovi, per conoscere l'origine del formaggio (puro, margarinato,

(1) La fabbricazione e la vendita del burro artificiale sono disciplinate in Italia con la Legge N. 356 del 19 Luglio 1894 e relativo Reg. del 10 Settembre 1895 e coll'Ordinanza del Dicembre 1917. Con esse fra altro si stabilisce che come *burro artificiale* devesi intendere unicamente la miscela del 50 per cento di burro naturale con grassi alimentari: la miscela deve contenere non meno dell'82 per cento di grasso totale e non essere colorito artificialmente. Ogni altra miscela deve essere messa in commercio con la denominazione del prodotto che ne costituisce la parte maggiore.

con burro di cocco) (1). Tali determinazioni e ricerche sono descritte ai numeri seguenti.

Presa del campione. – Il campione da esaminare va preso con la sonda o trivella, che si fa passare da parte a parte delle forme, se queste sono grosse; adoperando tutta la forma od anche più d'una, se sono piccole, ripulendo prima la crosta dalla morchia, dal sudiciume e dall'intonaco artificiale. I campioni di formaggio a pasta dura vengono ridotti in polvere grattugiandoli, quelli a pasta molle vengono impastati in un mortaio.

1. Caratteri organolettici. – Si osserva se la forma del formaggio battuta con le nocchie delle dita o con un martelletto sulla crosta, dà suono marcato, chiaro (formaggio sano) o suono discontinuo (vescicotti, alveolature, sfoglie, fessure). Si osserva poi l'interno della forma, cioè se la pasta è omogenea e, nei formaggi occhiati, se questi sono uniformi; se l'odore è gradevole, piccante (nei formaggi sani) o disgustoso (nei formaggi alterati); se il sapore è quello normale e caratteristico dei singoli formaggi; se il colore è omogeneo o se presenta macchie rosse, nere, bluastre.

2. Determinazione dell'acqua. – 5 gr. di formaggio si impastano con 20 gr. di sabbia grossolana calcinata, ed il tutto si secca, prima nel vuoto sull'acido solforico, poi in stufa a 100° sino a peso costante. Per i formaggi di pasta dura non occorre l'aggiunta di sabbia. La perdita di peso rappresenta l'acqua.

Devesi notare che, insieme all'acqua, possono andar via anche altre sostanze volatili, come ammoniaca ed altri prodotti di decomposizione eventualmente contenuti nel formaggio, ma tali prodotti sono generalmente presenti in così piccola quantità che si possono trascurare (2).

3. Determinazione del grasso. – Si può fare volumetricamente o ponderalmente.

a) VOLUMETRICAMENTE. – Si segue il metodo dell'acidobutirrometro Gerber colle modificazioni di Siegfeld. Si pesano in un palloncino gr. 2.5 di formaggio, si aggiungono 10 cm.³ di acido solforico (D = 1.5–1.6), si scalda a bagno-maria a 70°–80°, agitando fino a dissoluzione, si versa in un butirrometro Gerber da formaggio (fig. 60), molto simile a quello che si usa per il burro, e si lava il palloncino con altro

Fig. 60.

(1) Oltre alle determinazioni e ricerche sopraccennate s'intende che è opportuno anche procedere ad un esame bacteriologico.

(2) Se il formaggio contiene quantità dosabili di ammoniaca, questa si può determinare a parte e poi diffalcarla dalla perdita di peso a 100°.

acido solforico in modo da aggiungerne complessivamente 20 cm.³. Si aggiunge ½ od 1 cm.³ di alcool amilico purissimo, secondo che trattisi di formaggi grassi o magri. Si chiude il butirrometro, si agita, si pone in bagno-maria a 65°–70° per qualche minuto, agitando ogni tanto e dopo si porta nella solita trottola centrifugando per 5 minuti: si riporta ancora nel bagno, vi si lascia per alcuni minuti, si ripete la centrifugazione e si fa poi la lettura dello strato di grasso alla temperatura del bagno-maria. Al numero letto va fatta una correzione, che varia da 0.1 (per letture da 4 a 11) fino a 0.6 (per letture da 37 a 40).

Il metodo dà buoni risultati nei formaggi grassi, ma meno buoni in quelli magri, per i quali sono più consigliabili i metodi ponderali descritti più avanti. Il metodo Gerber senza le modificazioni di Siegfeld, pesando cioè il formaggio direttamente nel bicchierino innestato nel tappo del butirrometro, è riportato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905) con l'avvertenza che la correzione da farsi alla lettura è eguale a quella già indicata nel metodo stesso per il burro (V. Burro n. 8).

b) Ponderalmente. – Si fa seguendo l'uno o l'altro dei seguenti metodi:

1. Si pesano 3–5 gr. di formaggio, si pongono in un mortaio, in cui siasi messa molta sabbia o pomice grossolana, previamente calcinata; si mantiene il tutto per alcune ore in una stufa a circa 100° o meglio nel vuoto sull'acido solforico; poi si impasta bene il formaggio con la sabbia, si ripone il miscuglio in un sacchetto o ditale di carta da filtro e si estrae con etere anidro in un apparecchio estrattore per 4 ore. Dopo si pesta nuovamente il miscuglio e si riestrae per altre 2 ore con altro etere. Le soluzioni eteree così ottenute si distillano, il residuo si secca per 1 ora a 100° e si pesa.

Insieme al grasso si estrae anche l'acido lattico, se è presente nel formaggio; in tal caso è bene neutralizzare prima l'acidità con carbonato sodico.

2. Seguendo il metodo Schmid-Bondzynski. Si pesano da 3 a 5 gr. di formaggio sminuzzato, che si trattano in un palloncino con 10 cm.³ di acido cloridrico (D = 1.125) scaldando su una fiamma fino a dissoluzione della caseina, si travasa poi in un cilindro graduato da 100 cm.³, lavando a varie riprese il palloncino con 25 cm.³ di etere etilico, che si versano nel cilindro stesso. Dopo aver ben bene agitato si aggiungono 25 cm.³ di etere di petrolio, si agita ancora e si procede poi nel modo che fu indicato per il latte (V. Latte, n. 5-*b*, pag. 359).

I due metodi sopra descritti danno ottimi risultati anche nei formaggi magri; il secondo oltre a dare risultati più esatti ha il vantaggio di essere più rapido (1).

(1) Il Congresso Int. di Latteria a Berna ha proposto come metodo definitivo pel dosamento del grasso nel formaggio il metodo Schmid-Bondzynski usando, come solvente, l'etere etilico solo e non in miscela un etere di petrolio. — O. Borello. *Studio comparativo sui metodi di dosamento del grasso nel formaggio.* — Staz. sper. agrarie italiane; 1920, pag. 486.

4. Determinazione delle sostanze azotate. – Si determinano col metodo Kjeldhal, prendendo 1–2 gr. di formaggio e 25 cm.^{3} di acido fosfosolforico. L'azoto, moltiplicato per 6.37, dà le sostanze azotate.

5. Determinazione delle sostanze azotate solubili. – Questa determinazione ha specialmente lo scopo di stabilire il grado di maturazione del formaggio. Si fa nel seguente modo: 20 gr. del campione si seccano a circa 40°, poi si estraggono con etere per privarli del grasso; 10 gr. del residuo secco privo di grasso si impastano con acqua, facendone una poltiglia fluida, che si versa poi in un palloncino graduato da 500 cm.^{3}; si aggiungono circa 400 cm.^{3} di acqua, si agita di tanto in tanto per 15 ore, alla temperatura ordinaria aggiungendo una goccia di aldeide formica per impedire la putrefazione; poi si porta a segno, si agita, si filtra. 100 cm.^{3} del filtrato (=2 gr. di sostanza) si versano in un palloncino per la determinazione dell'azoto, ove si evaporano, e sul residuo si dosa l'azoto col solito metodo Kjeldahl.

6. Determinazione dell'acidità. – 10 gr. di formaggio si scaldano con acqua a più riprese, decantando ogni volta il liquido; i liquidi poi si filtrano e si portano a 200 cm..^{3} In 100 cm.^{3} (=5 gr. di sostanza) si titola l'acidità con soluzione N/10 di potassa e fenolftaleina per indicatore. L'acidità si calcola in acido lattico: 1 cm.^{3} di potassa N/10 = gr. 0.009 di acido lattico.

7. Determinazione delle ceneri. – 5 gr. di formaggio si carbonizzano cautamente in capsula di platino, il carbone si polverizza, poi si brucia al rosso scuro, oppure, meglio, si liscivia con acqua e si opera come fu indicato per il latte (V. Latte, n. 8, pag. 361).

Nelle ceneri si può determinare poi il cloruro di sodio e fare le ricerche dei metalli pesanti (specialmente rame e piombo), del bario e del talco, i quali due possono, nei formaggi a pasta molle, provenire per infiltrazione dello strato artificiale che ricopriva la crosta.

8. Ricerca della natura del grasso. – Gr. 100 a 200 di formaggio, privo della crosta, finamente grattuggiato, se di pasta dura, od impastato con sabbia, se di pasta molle, si spappolano in un mortaio con acqua scaldata a 35° circa agitando ripetutamente per dar agio alla caseina di rigonfiarsi e di porre in libertà il grasso. Appena iniziata la burrificazione si versa la poltiglia in una bevuta da 500 cm.^{3} lavando il mortaio con acqua distillata a 20° in quantità pari a due volumi e mezzo di quello del formaggio. Si sbatte e dopo circa 5 minuti il burro si separa alla superficie in grumi che, con un leggero movimento, si fanno radunare in una massa sola. Si porta allora il burro nel collo della bevuta aggiungendo acqua fredda, e si leva con un cucchiaio, ponendolo in un bicchiere, ove si lava un paio di volte con acqua: si scioglie poi in 200 cm.^{3} di etere di petrolio (bollente a 50°) oppure di

etere etilico anidro: la soluzione eterea si versa in un cilindro con tappo smerigliato, ove si lascia in riposo per circa 2 ore. Si decantano, oppure si filtrano, se la soluzione eterea è ancora torbida, 100–150 cm.^{3}, e si evaporano lentamente a b. m., lasciandoveli fino a che non sia scacciato completamente l'etere. Sul grasso così ottenuto si fa l'analisi, determinandovi specialmente il numero di ac. vol. ed il grado rifrattometrico, ed eventualmente il numero di saponificazione, il p. sp., il numero Polenske, ecc., come fu indicato per il burro (V. Burro).

Per giudicare poi se trattasi di vero grasso di latte oppure di margarina o di miscugli, e quindi se il formaggio è fatto di solo latte oppure con margarina o altri grassi, valgono gli stessi criteri già accennati a proposito del burro (V. questo).

Questo procedimento è indicato nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* (1905); si possono però seguire, per estrarre il grasso del formaggio, gli altri metodi indicati per la determinazione ponderale del grasso (V. specialmente n. 3 – *b*-1), partendo da una quantità maggiore di campione, almeno 100 grammi.

9. Ricerca della materia colorante. – Per colorire il formaggio usasi l'anatto, lo zafferano (specialmente in Italia), o abusivamente colori del catrame. Per la ricerca di queste sostanze si seguono nel formaggio gli stessi metodi indicati per il Burro (V. pag. 379).

10. Ricerca di sostanze estranee varie. – Il formaggio può essere, benchè raramente, sofisticato con farina, amido o fecole, riconoscibili all'esame microscopico; a tale proposito devesi notare che alcuni formaggi speciali (per esempio il Roquefort) si preparano con l'aggiunta di mollica di pane ammuffito o con trifoglio muschiato.

11. Ricerca del veleno del formaggio (*Tyrotoxicon*). – Questo veleno è formato da una tossina speciale che può formarsi nel formaggio in certe circostanze e lo si ricerca nel seguente modo: si tritura il formaggio con acqua, si filtra, si alcalinizza il liquido con soda e si estrae con etere. La soluzione eterea svaporata nel vuoto, lascia depositare, se vi è presente la tossina, dei cristalli aciculari, che devono avere un'azione fortemente tossica (da constatarsi mediante la sua azione fisiologica su animali).

***

Per giudicare della bontà e purezza di un *Formaggio* si tenga conto in primo luogo dei caratteri organolettici. Un buon formaggio battuto sulla crosta deve dare suono omogeneo; la pasta deve essere pure omogenea; e non presentare macchie estranee al colore del formaggio; il sapore deve essere proprio del tipo, non amaro; la consistenza normale e non vischiosa. Oltre a questi caratteri un buon formaggio non deve contenere sostanze estranee o nocive e avere la quantità di grasso naturale che gli è ritenuto normale.

A questo riguardo si ricorda che *il Reg. per l'applicazione della Legge n. 522 del Luglio* 1910 per combattere le frodi nei formaggi stabilisce che le ricerche da farsi per determinare se un formaggio sia puro sono:

1. Separazione della materia grassa contenuta nel formaggio.
2. Dosamento degli acidi grassi volatili in tale grasso (numero Reichert – Meissl Wollny).
3. Determinazione dell'indice di rifrazione a 35° (col burrorifrattometro Zeiss).
4. Determinazione della materia grassa per cento di formaggio secco.

Da queste varie determinazioni, che devono essere eseguite coi metodi ufficiali del Min. di A. I. e C., si dedurrà:

1° Se il *numero degli acidi volatili* è inferiore a 18, ciò indica presenza di margarina; se fra 18 e 24, che il formaggio è sospetto; se sopra 24 che è genuino.

2° Se l'*indice di rifrazione* è superiore a 48, ciò dimostra presenza di margarina.

3° La *percentuale del grasso* nel formaggio secco serve come criterio di orientamento, essendo i formaggi margarinati generalmente più poveri di grasso dei formaggi genuini.

La *composizione chimica del formaggio* è assai variabile e dipende dalla qualità delle materie prime impiegate, dal grado di maturazione del formaggio, ecc.

Capitolo VIII.

SOSTANZE GRASSE

Le sostanze grasse sono costituite essenzialmente da combinazioni di vari acidi della serie grassa con la glicerina. Ricavansi dai vegetali (specialmente da semi e frutti) e da diverse parti di animali. Quelle che sono liquide alla temperatura ordinaria si chiamano *Olii*, quelle solide *Grassi*.

I metodi di analisi delle sostanze grasse comprendono le determinazioni di alcune proprietà fisiche e chimiche delle sostanze stesse, dette comunemente *Costanti*, per quanto siano tali solo entro certi limiti, ed altre ricerche varie. Nella prima parte del presente capitolo (*Metodi generali*) sono descritte le determinazioni e ricerche più importanti che si eseguiscono in modo uniforme su tutte le materie grasse; nella seconda parte (*Parte speciale*) si tratta in particolare delle materie grasse più importanti, prima degli olii, poi dei grassi vegetali, poi di quelli di animali terrestri e infine delle sostanze grasse che si ricavano dai pesci e da altri animali marini. In apposite tabelle, dopo ciascuna categoria di materie grasse, si troveranno raccolti i dati più importanti relativi ai caratteri delle sostanze grasse che più generalmente si trovano in commercio.

Molto analoghe alle sostanze grasse sono le *Cere*, le quali si distinguono dai grassi per essere costituite da combinazioni di acidi con alcooli superiori anzichè con glicerina; epperò, dopo i grassi, sarà trattato, nel presente capitolo, anche delle cere, i cui metodi generali di analisi sono gli stessi.

Dei più importanti prodotti industriali che derivano dalle sostanze grasse, come la stearina, l'oleina, la glicerina, i saponi, le candele, ecc., sarà trattato nel capitolo successivo.

METODI GENERALI

1. Preparazione del campione e determinazioni preliminari.

Prima di procedere all'analisi di una sostanza grassa bisogna privare questa delle impurezze grossolane e dell'acqua che può contenere. A tale scopo, una porzione del campione da esaminarsi si lascia in riposo per qualche tempo, entro una stufa riscaldata a circa 60°, onde si chiarifichi, se è liquida, e fonda completamente, se è solida; indi si filtra attraverso uno o più filtri, evitando di far cadere sul filtro l'acqua che eventualmente si fosse raccolta sotto al grasso.

In alcuni grassi, specialmente in quelli industriali, occorre anche determinare il contenuto in acqua ed in altre materie estranee (sostanze mucilagginose, residui di tessuti vegetali o animali, sostanze minerali) ed in sostanza grassa totale; ciò si fa nei modi seguenti.

A) Determinazione dell'acqua. In una capsulina a fondo piatto si pongono circa 25 gr. di sabbia silicea grossolana, previamente arroventata, e una bacchettina di vetro; si secca il tutto a 100°-105° e si pesa. Poi si pesano esattamente nella stessa capsula gr. 10 circa del campione in esame, si impastano bene con la sabbia e si ripone il tutto in stufa a 100°-105° (1). Di ora in ora si ripesa sino a che due pesate consecutive non diano differenza sensibile. Dalla perdita di peso si desume l'acqua. Il residuo secco si utilizza per la determinazione *C*.

B) Determinazione delle impurezze estranee (non grasso). In un bicchiere si pesano esattamente 10 a 20 gr. di sostanza e si sciolgono in etere di petrolio bollente sotto 70°, scaldando cautamente a bagno maria; poi si filtra per filtro disseccato a 100°-105° e tarato, si raccoglie la parte insolubile nel filtro, si lava con etere di petrolio sino a che alcune goccie del filtrato non lasciano più residuo all'evaporazione, si risecca il filtro col suo contenuto, a 100°-105° e si ripesa. Dall'aumento di peso del filtro si calcola il *non grasso*.

Questo si può avere anche per differenza sottraendo da 100 la percentuale: acqua+grasso totale.

C) Determinazione della sostanza grassa totale. Il residuo secco rimasto dalla determinazione dell'acqua (Vedi in *A*) si introduce in un cartoccio a ditale di carta da filtro e si estrae con etere o con etere di petrolio (p. e. sotto 70°) in un apparecchio estrattore

(1) Se trattasi di grasso di cocco e di palmisti è bene riscaldare non oltre 90° per impedire le perdite di acidi grassi facilmente volatili. Se trattasi di olii facilmente ossidabili è bene farne l'essiccazione in una atmosfera di gaz inerte, per es. anidride carbonica.

qualsiasi. Il soluto etereo, raccolto in capsula tarata, si evapora a bagno maria, il residuo si secca a 100° e si pesa.

Quando trattasi di grassi in parte saponificati (residui di raffinazione e prodotti simili), per avere la sostanza grassa totale, bisogna trattare con etere, sbattere con acido solforico diluito, per decomporre i saponi, lavare poi il liquido etereo con acqua, filtrarlo, evaporarlo, seccare il residuo a 100° e pesare. Si può anche, in questi casi, seguire il processo indicato ad Olio per rosso turco, n. 3 (Vedi Capitolo seguente).

Volendo conoscere le quantità rispettive di grasso libero e saponificato, si estrae prima la sostanza tal quale con etere di petrolio che scioglie il grasso libero, poi si ripete l'estrazione in presenza di un acido e così si ha il grasso saponificato.

2. Caratteri organolettici.

I caratteri organolettici delle sostanze grasse, cioè stato fisico, colore, odore e sapore si apprezzano in modo semplice.

Lo *Stato fisico* (liquido, semiliquido, pastoso, solido) si riconosce all'osservazione del campione, tenendo però conto della temperatura, almeno grossolanamente, perchè le sostanze grasse che si solidificano o si fondono entro i limiti delle temperature medie più comuni possono presentarsi diversamente secondo le stagioni.

Il *Colore* si apprezza anch'esso osservando il campione. Se questo è liquido, lo si osserva in un cilindro o in bicchiere di vetro incoloro, notando altresì lo stato di limpidezza.

L'*Odore* si apprezza bene sfregando una piccola quantità del campione fra le palme delle mani oppure scaldando leggermente in un matraccino conico.

Il *Sapore* si apprezza degustando una piccola quantità del campione. Trattandosi di olii commestibili, se ne assorbe qualche sorso dal bicchiere in cui si è osservato il colore e la limpidezza, si risciacqua la bocca con l'olio e si nota il sapore che resta in bocca, le sensazioni che si avvertono nella retrobocca o in gola, sia nella deglutizione sia dopo qualche minuto. Dovendosi fare più assaggi consecutivi di campioni diversi, bisogna, fra un assaggio e l'altro, sciacquarsi la bocca con acqua fresca, masticare e in parte ingoiare una fetta di mela o pera non profumata o di una foglia di indivia, poi risciacquarsi con acqua.

Dallo *stato fisico*, alla temperatura media ordinaria, si riconosce se una sostanza grassa appartiene alla classe degli olii o a quella dei grassi.

Il *colore* degli olii può variare dal bruno cupo (rossastro o verdognolo) al giallo pallido chiarissimo; il colore dei grassi dal bruno o rosso-bruno al bianco. Con la raffinazione però tutti gli olii e grassi possono essere portati, più o meno facilmente, al grado di colore che

meglio conviene. L'aria e la luce col tempo decolorano notevolmente la maggior parte delle sostanze grasse.

L'*odore* è spesso caratteristico di singoli olii o grassi o di loro gruppi. Mediante questo carattere si distingue, ad esempio, un olio di pesce o di altri animali marini da un olio vegetale, un grasso animale da uno vegetale, l'olio di oliva da molti olii di semi, i grassi di palma, di cocco, di lauro, di noce moscata dagli altri grassi vegetali. Con la raffinazione però si riesce a deodorare completamente o quasi la maggior parte delle sostanze grasse.

Dall'odore si riconosce altresì se un olio o un grasso è bene conservato o irrancidito.

Il *sapore* ha speciale importanza nell'esame dell'olio di oliva e di altri olii e grassi commestibili, sia per giudicarne la purezza (almeno entro i limiti consentiti da una pratica più o meno prolungata dell'assaggio) sia per apprezzarne il grado di conservazione.

Il tempo e l'esposizione all'aria e alla luce alterano il sapore degli olii e dei grassi, peggiorandolo (irrancidimento).

3. Peso specifico.

Il p. spec. delle sostanze grasse si determina con la bilancia di Westphal o con un picnometro, alla temperatura di 15°, se trattasi di olii liquidi, oppure a temperatura superiore se trattasi di grassi solidi. Per questi ultimi è specialmente comodo fare la determinazione a 100°. A tale scopo si mette il grasso entro un grosso tubo da saggio che si mantiene immerso in un bagno d'olio di paraffina riscaldato a 100°; quando il grasso ha raggiunto la temperatura di 98°-100° vi si immerge un densimetro oppure il galleggiante di una bilancia di Westphal.

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* prescrivono di determinare il peso specifico degli olii col picnometro o con la bilancia idrostatica controllata alla quarta cifra decimale, alla temp. di 15°. Per temperature diverse da 15° si moltiplica per 0.0007 la differenza fra il grado di temperatura al quale si è determinato il peso specifico e 15, ed il prodotto si aggiunge al peso specifico trovato se si è operato a temp. superiore a 15°, si toglie se si è operato a temp. inferiore a 15°.

La determinazione del p. spec. può dare indizio sulla natura di un olio o di un grasso, e specialmente serve a distinguere l'olio di ricino dagli altri olii, i grassi dalle cere, e può altresì confermare se un olio o un grasso sia puro o no.

4. Potere rifrangente.

Si può determinare l'*indice di rifrazione* delle sostanze grasse mediante i rifrattometri comuni, come quelli di Abbe e di Pulfrich (1); questi però si utilizzano raramente. Di uso assai più comune, per l'analisi delle sostanze grasse, è un rifrattometro speciale, detto *Burrorifrattometro* (Burrorifrattometro di Zeiss), che è una modificazione del

(1) La descrizione e l'uso di questi rifrattometri trovansi in vari trattati, per es.: GUARESCHI I., *Nuova Enciclopedia di chimica*, vol. VII, pag. 554 — LEWKOWITSCH J., *Technologie et analyse des huiles, ecc.* (trad. Bontoux), vol I, pag. 248.

Negli stessi trattati trovasi anche descritto un altro rifrattometro, usato specialmente in Francia, l'*Oleorifrattometro di Amagat e Jean.*

rifrattometro di Abbe, con prismi convenientemente acromatizzati e con apparecchio di riscaldamento ad acqua corrente.

Questo istrumento e il modo di servirsene trovansi descritti a pag. 375.

Il grado rifrattometrico degli olii liquidi si determina generalmente alla temperatura di 25°, quello dei grassi concreti alla temperatura di 40°.

Facendo l'osservazione a temperature diverse dalle suindicate, si può poi riferirla alla temperatura normale moltiplicando per 0.55 la differenza fra la temperatura di osservazione e quella normale ed aggiungendo il prodotto al grado trovato se l'osservazione fu fatta a temperatura superiore o sottraendolo se l'osservazione fu fatta a temperatura inferiore della normale.

Tale correzione è valevole entro limiti di pochi gradi.

Dal grado rifrattometrico al burrorifrattometro si può anche calcolare l'indice di rifrazione n_D, servendosi della tabella seguente:

Grado rifrattometrico al Burrorifrattometro	Indice di rifrazione n_D	Differenze
0	1.4220	0.0080
10	1.4300	0.0077
20	1.4377	0.0075
30	1.4452	0.0072
40	1.4524	0.0069
50	1.4593	0.0066
60	1.4659	0.0064
70	1.4723	0.0060
80	1.4783	0.0057
90	1.4840	0.0055
100	1.4895	

ESEMPIO: Volendo sapere l'indice di rifrazione corrispondente al grado burrorifrattometrico 43, si moltiplica per 3 e si divide per 10 la differenza fra gli indici di rifrazione corrispondenti ai gradi 40 e 50, ed il numero così ottenuto si addiziona all'indice di rifrazione corrispondente al grado 40. Per ciò si avrà: $\frac{0.0069 \times 3}{10} = 0.00207$ e quindi $1.4524 + 0.00207 = 1.45447$. Dunque al grado burrorifrattometrico 43 corrisponde l'indice di rifrazione n_D 1.45447.

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* prescrivono la determinazione dell'indice rifrattometrico col rifrattometro di Zeiss, alla temp. di 25° (per l'olio di oliva).

Gli indici di rifrazione delle sostanze grasse, in generale, oscillano fra 1.4600-1.5000 circa, per temperatura di 15°-20° (aumentando la temperatura l'indice di rifrazione diminuisce). Nella maggior parte degli olii e grassi gli indici stessi non differiscono che nella terza o quarta cifra decimale. Tuttavia, mettendo assai maggiormente in evidenza tali

differenze per mezzo del burrorifrattometro, si ha in esse un dato importante per l'analisi degli olii e dei grassi, in ispecie dell'olio di oliva e del burro.

È da tener presente che gli acidi grassi liberi abbassano il grado rifràttometrico degli olii (V. Olio di oliva).

5. Punti di fusione e di solidificazione.

Il metodo più semplice e pratico per la determinazione di questi caratteri è il seguente. In un tubicino di vetro a pareti sottilissime e rigonfiato in forma di una piccola bolla *A* alla sua metà (Vedi fig. 61), si aspira tanto grasso fuso da riempire circa la metà della bolla; si lascia solidificare il grasso, indi si ripiega in forma di U la branca *b* del tubicino libera di grasso, fondendola leggermente al calore di una piccola fiammella; poi si lascia in riposo per un tempo abbastanza lungo (possibilmente 24 ore), e, se il grasso fonde a bassa temperatura, mantenendo il tubicino in luogo fresco. In seguito si attacca il tubicino, per mezzo di un filo di platino o di un anellino di gomma elastica ad un termometro (Vedi fig. 62), in modo che il grasso venga a trovarsi nella parte superiore della bolla e si immerge il tutto in un grande bicchiere d'acqua che si va scaldando lentamente. Ad una certa temperatura il grasso comincia a fondere (a questo punto si sospende il riscaldamento del bagno) e scorre lungo le pareti della bolla, andando a raccogliersi nella parte inferiore della bolla stessa. Si notano le temperature segnate dal termometro quando il grasso comincia a fondersi e quando si è tutto raccolto nella parte inferiore della bolla. Queste temperature rappresentano i limiti di temperatura entro i quali fonde il grasso, cioè il suo *punto di fusione.*

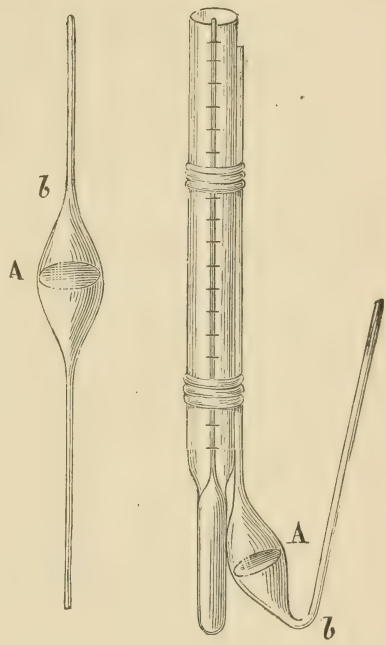

Fig. 61. Fig. 62.

Indi si lascia raffreddare lentamente e si nota la temperatura alla quale il grasso comincia a solidificarsi e quella alla quale è diventato solido del tutto; così si ha il *punto di solidificazione.*

Il punto di solidificazione di un grasso si determina però più esattamente nello stesso modo indicato per la determinazione del punto di solidificazione degli acidi grassi (Vedi Sevo, n. 1, pag. 461). Si può similmente determinare anche il punto di solidificazione di quei grassi

che sono liquidi alla temperatura ordinaria e di quelli che diventano solidi a temperature molto basse, ma in tali casi bisogna raffreddare esternamente con acqua e ghiaccio, con ghiaccio solo oppure con un miscuglio frigorifero di neve e sale.

Oltre che sui grassi tal quali si determina il punto di fusione e di solidificazione, nei modi sudescritti, anche sugli acidi liberi ricavati da un grasso qualsiasi mediante la saponificazione (Vedi al n. 6).

Il metodo suindicato è prescritto nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

La determinazione dei punti di fusione e di solidificazione, specialmente degli acidi grassi ricavati dalle varie sostanze grasse, serve a caratterizzare molte di queste e a dare degli indizi sulla loro purezza (Vedi più avanti le varie tabelle dei caratteri delle varie materie grasse). Inoltre la determinazione del punto di solidificazione è molto importante per la determinazione del così detto *titolo* dei grassi (Vedi Sevo).

6. Saponificazione.

Questa operazione ha per scopo di scindere i grassi nei loro componenti, cioè in acidi e glicerina (o alcoli superiori, se trattasi di cere). Si eseguisce nel seguente modo: In un matraccio conico, od anche in capsula di porcellana, si pongono 20 gr. della sostanza grassa da saponificare, 15 cm.^{3} di soluzione acquosa di potassa caustica al 50% e 30-40 cm.^{3} di alcool di 95°; indi si scalda a bagno maria agitando spesso, sino a che il liquido sia diventato omogeneo e limpido, il che avviene di solito in circa mezz'ora di riscaldamento.

A questo proposito è però da osservare quanto segue: Se si tratta di sostanze contenenti alcoli superiori (grasso di lana, cere) o miste a sostanze insaponificabili (olii minerali, materie estranee varie), non si ottiene un liquido limpido, perchè per azione della potassa si separano gli alcoli superiori, gli idrocarburi ed altre sostanze insaponificabili, generalmente insolubili nelle condizioni nelle quali si opera. In tal caso è bene prolungare il riscaldamento per un'ora e più, agitando frequentemente, onde assicurare una saponificazione completa. In alcuni casi, come ad esempio per il grasso di lana, per le cere, è anche necessario operare sotto una certa pressione. A tal uopo si eseguisce la saponificazione in un palloncino a fondo rotondo, che si chiude con un tappo portante un imbuto di sicurezza a due bolle, contenente del mercurio, oppure portante un tubo a squadra che va a pescare per 5-6 cm. nel mercurio contenuto in un bicchiere. In certi casi poi, come ad esempio, per ricerche speciali sulle sostanze insaponificabili, si può anche ricorrere alla *Saponificazione a freddo*. Questa si fa sciogliendo la sostanza da saponificare nell'etere o nell'etere di petrolio, aggiungendovi un notevole eccesso di soluzione alcoolica di potassa caustica e agitando a lungo con un agitatore meccanico.

Compiuta la saponificazione, si può utilizzarne il prodotto per varie ricerche, cioè per la ricerca di sostanze insaponificabili o di alcoli superiori (Vedi al n. 20, Sostanze insaponificabili), per la determinazione della glicerina (Vedi al n. 18), per la *separazione degli acidi grassi.*

A quest'ultimo scopo, il prodotto della saponificazione viene prima liberato dall'alcool mediante riscaldamento prolungato sul bagno maria, indi si scioglie il residuo in acqua calda; alla soluzione acquosa calda si aggiunge un eccesso di acido solforico diluito, si agita bene, indi si lascia in riposo sul bagno maria sino a che gli acidi grassi siansi raccolti alla superficie del liquido acquoso in uno strato limpido. Indi con un sifone si asporta l'acqua sottostante agli acidi grassi, e si sostituisce con nuova acqua calda, si agita, si lascia in riposo e poi si ripete la lavatura per tre o quattro volte. In luogo di sifonare le acque si può anche decantare queste e gli acidi grassi in un filtro bagnato e lavare gli acidi con acqua calda sul filtro stesso, sino a che l'acqua che filtra non dia più reazione di acido solforico. Gli acidi grassi lavati si pongono in una capsula piatta e si mantengono per qualche tempo (circa un'ora) in una stufa ad acqua bollente; indi si filtrano attraverso un filtro secco. Gli acidi grassi così ottenuti sono pronti per varie ricerche, come determinazioni dei punti di fusione e di solidificazione, del numero di acidità, del numero di iodio, degli acidi solidi e liquidi.

7. Comportamento coi solventi.

I solventi comuni delle materie grasse sono l'etere, il benzolo, il solfuro e il tetracloruro di carbonio, il cloroformio, gli eteri di petrolio. Tutti i grassi si sciolgono in questi liquidi (soltanto l'olio di ricino è quasi insolubile nell'etere di petrolio). Nell'alcool le materie grasse sono più o meno solubili, secondo la loro natura e le circostanze; così pure avviene nell'acido acetico glaciale.

Il saggio di solubilità nei solventi comuni, per es. nell'etere, serve a dimostrare se una sostanza grassa è pura o mescolata a sostanze estranee insolubili in quel solvente. Il saggio di solubilità nell'alcool può servire a distinguere l'olio di ricino e gli acidi grassi in genere (facilmente solubili anche a freddo) dalla maggior parte degli altri olii e grassi per lo più pochissimo solubili, specialmente a freddo.

8. Numero di acidità. (Indice di acidità).

Per numero di acidità si intende la quantità, in milligrammi, di idrato potassico (KOH), necessaria per saturare gli acidi grassi liberi contenuti in un grammo di sostanza grassa. Da questo numero si può quindi desumere la quantità degli acidi liberi contenuti in un grasso.

La determinazione si eseguisce a caldo o freddo nei modi seguenti.

1. Num. di acidità a caldo. In un palloncino a fondo piatto si pesano esattamente intorno a 5 gr. di sostanza grassa, vi si aggiungono 50-60 cm.^{3} di alcool di 95° (1); si scalda su bagno maria, agitando bene sino a che l'alcool comincia a bollire; si aggiungono 7-8 gocce di soluzione alcoolica di fenolftaleina (all'1% in alcool di 95°); indi si titola con una soluzione normale decima di idrato potassico, aggiungendone goccia a goccia, mentre si agita sempre il palloncino, sino al comparire di una colorazione rossa persistente. Se durante la titolazione si deposita del grasso solido (quando si tratta di grassi concreti) si rimette per poco il palloncino sul bagno maria sino a che il grasso siasi fuso.

2. Numero di acidità a freddo. Gr. 2-5 di sostanza si sciolgono in 50-100 cm.^{3} di un miscuglio di alcool di 95° vol. 1 ed etere vol. 4 (oppure alcool vol. 1 ed alcool amilico vol. 2), previamente neutralizzato come nel caso precedente (V. nota 1ª qui sotto), e senza riscaldare si titola l'acidità libera con soluzione N/10 di idrato potassico in presenza di fenolftaleina. Durante la titolazione bisogna agitare piuttosto energicamente, in ispecie se il liquido si separa in due strati, come avviene quando si deve aggiungere una notevole quantità della soluzione alcalina.

3. Calcolo del numero o indice di acidità. Si calcola, in entrambi i casi (sia al n. 1, come al num. 2) moltiplicando per 5.61 i cm.^{3} di soluzione N/10 di idrato potassico impiegati nella titolazione e dividendo il prodotto per il peso della sostanza adoperata.

Dal numero di acidità così ottenuto si può poi calcolare il contenuto percentuale in acidi liberi di un grasso. Tale contenuto si esprime, di solito, in acido oleico, il cui peso molecolare è di 282 (corrispondente a 56.1 di KOH).

Per avere direttamente, dai cm.^{3} di potassa decinormale impiegati, l'acido oleico, basta far uso della formula

$$x = \frac{n \times 0.0282}{p} \times 100$$

n = numero dei cm.^{3} di KOH $\frac{N}{10}$ impiegati; p = peso della sostanza; x = acido oleico per cento di sostanza.

(1) L'alcool deve essere previamente reso neutro mediante soluzione N/10 di potassa caustica, in presenza di fenolftaleina. Se la sostanza grassa è pochissimo solubile nell'alcool e specialmente se dà con questo una soluzione molto colorata, bisogna aggiungere da 100 a 150 cm.^{3} di alcool, oppure pesare una minor quantità di sostanza, ad esempio circa 2 gr. e trattarla con 50 a 100 cm.^{3} d'alcool.

Alcuni esprimono anche gli acidi liberi contenuti in un grasso in anidride solforica (SO_3). Per il calcolo relativo usasi la formola:

$$x = \frac{n \times 0.004}{p} \times 100$$

n e p come sopra; $x = SO_3$ per cento di sostanza.

ESEMPIO: Per gr. 5.223 di sostanza grassa siansi impiegati cm.^{3} 4.2 di KOH decinormale. Siccome 1 cm.^{3} di potassa corrisponde a gr. 0.00561 di KOH, cioè a milligrammi 5.61, il numero di acidità, cioè i milligrammi di KOH per 1 gr. di sostanza sarà:

$$\frac{5.61 \times 4.2}{5.223} = 4.51.$$

Applicando poi le formule suddette, si otterrà il contenuto in acido oleico o in anidride solforica.

$$\text{Acido oleico}\% = \frac{4.2 \times 0.0282}{5.223} \times 100 = 2.267$$

$$SO_3\% = \frac{4.2 \times 0.004}{5.223} \times 100 = 0.321$$

L'acidità d'un grasso si esprime pure in *Gradi*, che si distinguono in *Gradi di Köttstorfer* e in *Gradi Burnstyn*. I primi rappresentano il numero di cm.^{3} di KOH normale che sono necessari per neutralizzare l'acidità libera di 100 gr. di una sostanza grassa.

I gradi Burnstyn (usati specialmente in passato, per esprimere l'acidità degli olii lubrificanti) rappresentano il numero di cm.^{3} di KOH normale necessari per neutralizzare l'acidità di 100 cm.^{3} di olio, eseguendo però il saggio come segue: 100 cm.^{3} di olio si sbattono con 100 cm.^{3} di alcool di 90°; quando l'alcool si è separato ed è diventato limpido, se ne prelevano 25 cm.^{3} e si titolano con KOH normale, usando come indicatore la tintura di curcuma o la fenolftaleina. Il numero di cm.^{3} di soluzione potassica adoperati, moltiplicato per 4, rappresenta il grado di acidità dell'olio, secondo Burnstyn (1).

Per ragguagliare i numeri di acidità espressi nei vari modi sucitati serve la tabella seguente:

Num. di acidità (mgr. di KHO per 1 gr. di sostanza)	Acido oleico per cento gr. di sostanza	Anidride solforica per cento gr. di sostanza	Gradi di Köttstorfer (cm.^{3} KOH normale per 100 gr. di sostanza)
1	0.5027	0.0713	1.782
1.9893	1	0.1418	3.546
14.0250	7.0500	1	25.000
0.5610	0.2820	0.0400	1

(1) L'acidità di un olio determinata con questo metodo risulta sempre notevolmente inferiore a quella determinata coi metodi precedenti.

Il metodo suindicato al n. 1 è prescritto nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* Secondo questi, l'*acidità libera* degli olii si esprime nei certificati come acido oleico per cento.

Il numero di acidità delle sostanze grasse è molto variabile. Generalmente i grassi freschi, cioè preparati di recente, non contengono acidi liberi o ne contengono in piccola quantità; coll'invecchiamento, specialmente se male conservati contro l'azione simultanea dell'aria e della luce, la loro acidità cresce, da principio lentamente poi con una certa rapidità. La determinazione del numero di acidità ha importanza speciale per il giudizio sugli olii commestibili e su quelli per lubrificanti, poichè nè gli uni nè gli altri devono contenere oltre ad un dato limite di acidi liberi.

8. Numero di saponificazione. (Indice di saponificazione).

Per numero di saponificazione si intende la quantità, in milligrammi, di idrato potassico (KOH) necessaria per saponificare completamente un grammo di sostanza grassa. Da questo numero si può quindi desumere la quantità degli acidi totali, sia allo stato libero che allo stato di combinazione, contenuti in un grasso.

Questa determinazione si eseguisce nel seguente modo.

Reattivi. Occorrono le seguenti soluzioni:

1. *Soluzione alcoolica di potassa caustica* (circa seminormale). Si prepara sciogliendo in poca acqua gr. 32 circa di potassa caustica purissima e portando poi al volume di 1 litro con alcool di 95° privo di fusel (1). Si conserva in una bottiglia chiusa con tappo di gomma ad un foro, attraverso il quale passa una pipetta da 25 cm.^{3}

2. *Acido cloridrico seminormale.*

3. *Soluzione alcoolica di fenolftaleina* (all'1% in alcool di 95°).

Modo di operare. In un matraccio conico di 150 a 200 cm.^{3} si pesano 1-2 gr. di sostanza grassa; vi si aggiungono 25 cm.^{3} della soluzione alcoolica di potassa, avendo cura di far scolare dalla pipetta, dopo vuotata, sempre un ugual numero di goccie per tutti i saggi che si fanno; si chiude il matraccio con un tappo ad un foro attraversato da un tubo di vetro lungo circa 1 m., che fa da refrigerante a riflusso; si mette il matraccio su bagno maria in ebollizione e vi si lascia, agitando di tempo in tempo, per ¼ d'ora o poco più (Vedi anche a Saponificazione, al n. 6).

(1) Usando alcool comune la soluzione, dopo breve tempo, si colora in bruno. Per avere dell'alcool adatto bisogna prendere del buon alcool commerciale di 95°, aggiungervi, agitando, del permanganato potassico in polvere sino a colorazione rossa persistente, lasciare a sè per alcune ore, indi aggiungere poco carbonato di calcio in polvere e poi distillare, facendo uso di un deflammatore e regolando la distillazione in modo che passino 50 cm.^{3} di alcool in 20 minuti. L'alcool distillato si saggia prendendone 10 cm.,^{3} facendoli bollire con 1 cm.^{3} di potassa caustica al 50%, indi lasciando a sè, ed osservando il colore dopo 20 minuti; se l'alcool non si colora è buono per la preparazione della potassa alcoolica, altrimenti bisogna trattarlo nuovamente col permanganato.

Si toglie il matraccio dal bagno, vi si aggiunge 8-10 gocce della soluzione di fenolftaleina e si titola l'eccesso di potassa rimasto libero mediante l'acido cloridrico seminormale (1).

Contemporaneamente alla determinazione sudescritta se ne eseguisce una come *testimone*, cioè con 25 cm.^{3} di potassa alcoolica, ma senza aggiunta di sostanza grassa, operando nelle identiche condizioni (2).

Dalla differenza fra la quantità di acido cloridrico seminormale adoperata nella prova testimonio e quella adoperata nella prova con la materia grassa, si ha la quantità di idrato potassico occorsa per la saponificazione completa della sostanza grassa; calcolando poi tale quantità di idrato potassico in milligrammi per 1 grammo di sostanza grassa, si ha il numero di saponificazione.

ESEMPIO: Gr. 1.524 di sostanza grassa sono saponificati con 25 cm.^{3} di potassa alcoolica. Occorrono poi cm.^{3} 11.9 di acido cloridrico seminormale per saturare l'eccesso di potassa. Nella prova testimonio, occorrono cm.^{3} 22.5 di acido per i 25 cm.^{3} di potassa alcoolica. 1 cm.^{3} di $HCl\,N/2$ = gr. 0.02805 di KOH. Ne segue che, $22.5 - 11.9 \times 0.02805 = 0.2973$ gr. di KOH, sono necessari per saponificare gr. 1.524 di grasso; e quindi per 1 gr. sono necessari:

$$\frac{0.2973}{1.524} = 0.195.$$

Si ha dunque che per 1 gr. di sostanza occorrono milligrammi 195 di idrato potassico, cioè che il numero di saponificazione della sostanza saggiata è 195.0.

Il metodo suindicato è prescritto anche nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

La determinazione del numero di saponificazione è importante per la distinzione delle varie sostanze grasse e delle cere, e più ancora per l'analisi dei miscugli di sostanze grasse con sostanze non saponificabili (olii minerali, olii di resina, ecc.).

La maggior parte delle sostanze grasse ha un numero di saponificazione che può variare da 180 a 200. Gli olii di crocifere (colza, ravizzone, ecc.), e pochi altri, hanno numeri di saponificazione inferiori a 180.

L'olio di cocco, l'olio di semi di palma, qualche altro grasso vegetale ed il burro hanno numeri di saponificazione superiori a 200. Le cere hanno un numero di saponificazione molto basso (inferiore a 100).

10. Numero degli eteri.

Per numero degli eteri si intende la quantità, in milligrammi, di idrato potassico, necessaria per saponificare il grasso neutro (eteri neutri) contenuti in un grammo di sostanza grassa. Questo numero dà quindi la misura degli acidi contenuti allo stato di combinazione in

(1) [illegible] sostanza grassa dia con la potassa alcoolica un liquido molto colorato, per apprezzare bene il punto di neutralità, cioè la scomparsa del colore rosso della fenolftaleina, bisogna diluire molto il liquido con alcool neutro.

(2) È da avvertire che devonsi sempre fare due prove testimonio e due con la sostanza grassa, e prendere la media dei risultati, purchè non scartino di molto tra di loro.

una materia grassa. Per i grassi che non contengono acidi liberi, il numero degli eteri è uguale al numero di saponificazione; quando invece in un grasso vi sono acidi liberi, il numero degli eteri è dato dalla differenza fra il numero di acidità e quello di saponificazione.

Il numero di eteri ha importanza specialmente per l'analisi della cera d'api.

11. Numero degli acidi volatili. (Numero o Indice di Reichert-Meissl).

Per numero o indice degli acidi volatili si intende il numero di cm.^{3} di alcali normale decimo necessari per neutralizzare gli acidi volatili solubili nell'acqua ottenuti da 5 gr. di una sostanza grassa, in determinate condizioni.

Al metodo primitivo proposto da Reichert per la determinazione di quest'indice furono apportate varie modificazioni. Attualmente si segue di preferenza il metodo modificato secondo le indicazioni di Leffmann-Beam e di Polenske, che è il seguente.

In un palloncino a fondo piatto (*A*) di buon vetro resistente da 300 cm.^{3}, si pesano 5 gr. esatti di sostanza grassa (olio o grasso fuso e filtrato); si aggiungono 20 gr. di glicerina pura e 2 cm.^{3} di soluzione di soda caustica (100 gr. di idrato sodico purissimo sciolti in 100 gr. di acqua); poi si scalda su piccola fiamma sino a che il liquido schiumeggia e la miscela diventa limpida omogenea (5-8 minuti). Il sapone liquido così ottenuto si lascia raffreddare a 80°-90°, indi si aggiungono 90 cm.^{3} di acqua distillata bollita di recente e portata alla stessa temperatura di 80°-90°; si agita sino a soluzione completa, scaldando alquanto se è necessario; si aggiungono subito dopo 50 cm.^{3} di acido solforico diluito (25 cm.^{3} di acido puro conc. per litro) e 0.6-0.7 gr. di pomice in polvere grossolana, e si distilla, raccogliendo il liquido distillante in un palloncino da 110 cm.^{3}

Per questa distillazione occorre un refrigerante verticale con accessori di forma e dimensioni uguali a quelle indicate nella figura (Vedi fig. 63). Il palloncino distillatore deve poggiare sopra un cartoncino d'amianto sostenuto da un cerchio del diametro di cm. 6.5. La fiamma deve essere tale che in circa 19-21 minuti si raccolgano cm.^{3} 110 di distillato.

Quando il distillato ha raggiunto il segno di 110 cm.^{3} nel palloncino raccoglitore, si spegne la fiamma, si toglie il palloncino stesso di sotto al refrigerante, sostituendolo con altro recipiente, e lo si immerge, senza agitare, in acqua a 15°, ove si lascia per 10 minuti. Poscia si toglie dal bagno, si chiude con tappo di vetro, si capovolge 4-5 volte per ri-

mescolare il liquido, ma evitando un'agitazione troppo forte, e si filtra per filtro asciutto di 8 cm. di diametro, raccogliendo 100 cm.³ di filtrato.

Al filtrato si aggiungono 3-4 goccie di soluzione alcoolica all'1 % di fenolftaleina e si titola con soluzione decinormale di idrato potassico. Il numero di cm.³ di alcali N/10 occorsi, aumentato del decimo (per tener conto dell'alcali necessario a neutralizzare tutti i 110 cm.³ di liquido distillato) rappresenta il numero o indice degli acidi volatili.

Per ogni serie di determinazioni bisogna fare una prova testimone con la stessa glicerina (20 gr.), la stessa soda (2 cm.³), lo stesso acido solforico (50 cm.³) impiegati nelle prove con la sostanza in esame e procedendo in tutto esattamente nel modo sudescritto. I cm.³ di alcali N/10 occorsi nella prova testimone si diffalcano poi da quelli occorsi nelle prove con la sostanza in esame.

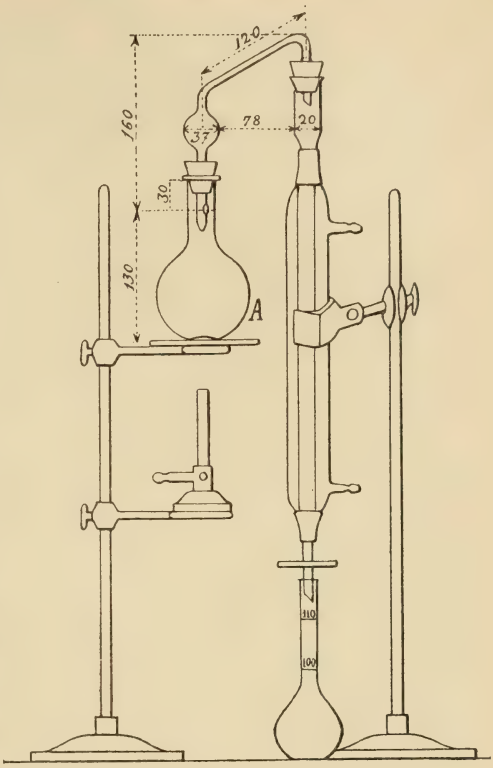

Fig. 63.

La determinazione del numero degli acidi volatili si può collegare poi con quella del num. di Polenske (Vedi Burro, pag. 380).

Nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*, per la determinazione del num. degli acidi volatili negli olii è prescritto il metodo di R.-M. modificato da Wollny, e nel burro il metodo modificato da Leffmann e Beam, che differisce dal sudescritto per l'impiego di soluzione glicerino-sodica preparata preventivamente (125 cm.³ di glicerina e 25 cm.³ di soluzione di idrato sodico al 5% scaldati sino ad eliminazione dell'acqua) in luogo di glicerina e soda separate, e per qualche altro dettaglio.

La determinazione del numero degli acidi volatili ha notevole importanza solo per l'analisi di un numero limitato di sostanze grasse, principalmente per l'analisi del burro. La maggior parte degli olii e dei grassi ha un numero di a. v. inferiore a 1; gli olii di cocco, di semi di palma, di croton, di cacao e pochi altri lo hanno superiore ad 1 (sino a 14); il burro lo ha di circa 28. Alcuni olii di pesce e di altri animali marini (delfini, balene) hanno un numero di a. v. variabile, talvolta assai elevato.

12. Numero di acetile. (Indice d'acetile).

Per numero di acetile si intende la quantità, in milligrammi, di idrato potassico KOH, corrispondente alla quantità di acetile ($C_2 H_3 O$) combinato con un grammo di acidi grassi (contenenti ossiacidi), o di alcoli superiori (sostanze insaponificabili), ottenuti da una sostanza grassa o cera.

Per la determinazione di questo indice si procede nel seguente modo: 20 gr. circa di acidi grassi liberi ottenuti nel modo indicato a Saponificazione (Vedi n. 6) o di sostanze insaponificabili (alcoli superiori, ecc.) ottenute come è indicata o Sostanze non saponificabili (Vedi n. 20) si fanno bollire con un volume eguale di anidride acetica, per 2 ore, in un pallone munito di refrigerante a riflusso; si versa poi il miscuglio in un bicchiere, vi si aggiunge 500 cm.^{3} di acqua calda, si fa bollire per mezz'ora; si toglie con un sifone l'acqua sottostante allo strato grasso, e si ripete in modo identico questo lavaggio sino a che l'acqua non sia più acida, il che avviene dopo quattro o cinque lavature. Poscia si filtra per filtro asciutto, entro una stufa ad acqua bollente, e si lascia raffreddare il filtrato in essiccatore.

In seguito, a gr. 3-5 del prodotto acetilato così ottenuto, pesati in un matraccino conico, si aggiungono 50 cm.^{3} di alcool di 90° neutro e alcune gocce di soluzione alcoolica di fenolftaleina; indi si neutralizza l'acidità libera con soluzione seminormale di idrato potassico, sino a colorazione rosea persistente. Dal numero di cm.^{3} di alcali adoperati si può calcolare il numero di acidità, che nel caso speciale dicesi *Numero* o *Indice di acetilacidità*, moltiplicando il numero stesso per 28.05 e dividendo il prodotto per il peso della sostanza impiegata.

Fatto ciò, si aggiunge, nello stesso matraccino, un eccesso (25-35 cm.^{3}) di soluzione alcoolica seminormale di idrato potassico (1); si scalda su bagno maria sino all'ebollizione, per breve tempo, chiudendo con un imbutino la bocca del matraccio; quindi si titola l'eccesso di alcali mediante acido cloridrico seminormale.

La differenza fra il numero di cm.^{3} di alcali seminormale aggiunti e quello di acido seminormale occorsi per neutralizzare l'eccesso di alcali (2), moltiplicata per 28.05 e poi divisa per il peso della sostanza adoperata, dà il *Numero di acetile* della sostanza in esame.

---

(1) Può usarsi la stessa soluzione circa seminormale, di cui siasi fissato il titolo con un acido seminormale esatto, che serve per la determinazione del numero di saponificazione (V. pag. 402).

(2) Se si è impiegata una soluzione di idrato potassico non esattamente seminormale, bisogna fare la differenza fra i cm.^{3} di acido seminormale esatto necessari a neutralizzare il numero di cm.^{3} di alcali aggiunti ed il numero di cm.^{3} di acido impiegati a saturare l'eccesso di alcali dopo la saponificazione (V. pag. 403).

Sommando poi il numero di acetilacidità col numero di acetile si ha il *Numero* o *Indice di acetilsaponificazione*. Così che il numero di acetile è anche rappresentato dalla differenza fra il numero di acetilsaponificazione e quello di acetilacidità.

ESEMPIO: Gr. 3.402 di acidi grassi acetilati provenienti da olio di ricino richiedono, per essere neutralizzati, cm.^{3} 17.3 di potassa seminormale ossia $17.3 \times 28.05 = 485.2$ mgr. di KOH, donde si ha per il numero di acetilacidità:

$$\frac{485.2}{3.402} = 142.6.$$

Poscia furono aggiunti altri 30 cm.^{3} di potassa seminormale, e, dopo riscaldamento, occorsero cm.^{3} 11.5 di acido cloridrico seminormale per saturare l'eccesso di potassa; donde si ha che la potassa consumata per la saponificazione dei composti acetilici fu di $30 - 11.5 = 18.5$ cm.^{3}, ossia $18.5 \times 28.05 = 518.9$ mgr. di KOH, e quindi per 1 gr. di acidi acetilati

$$\frac{518.9}{3.402} = 152.5.$$

Il numero di acetile è quindi 152.5, e il numero di acetilsaponificazione sarebbe, nel caso presente $142.6 + 152.5 = 295.1$.

Il metodo suindicato è prescritto anche nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

Il numero di acetile, determinato col metodo sudescritto, è in rapporto (non però esatto) con la quantità di acidi idrossilati od ossiacidi e con gli alcooli superiori contenuti nelle sostanze grasse, che si trovano in notevole quantità specialmente nell'olio di ricino, in quello di semi d'uva, nelle cere, e negli olii ossidati o soffiati; per ciò lo si utilizza per l'identificazione di quegli olii e nell'analisi delle cere.

13. Numero di Iodio.
(Indice di Iodio - Indice di Iodio relativo od esterno).

Per numero di iodio si intende la quantità in grammi di iodio che può essere fissata da 100 gr. di una sostanza grassa, in determinate condizioni.

La determinazione di questo numero si può fare secondo i due metodi seguenti.

A) **Metodo di Hübl.** - REATTIVI. Occorrono le seguenti soluzioni:

1. *Soluzione di iodio.* Gr. 25 di iodio si sciolgono in 500 cm.^{3} di alcool di 95° purissimo. In altri 500 cm.^{3} di alcool della stessa graduazione si sciolgono gr. 30 di cloruro mercurico e si filtra, se è necessario. Le due soluzioni si conservano separate in bottiglie ben chiuse, in luogo fresco ed oscuro, e si mescolano poi a volumi uguali, nella quantità necessaria per il numero dei saggi che si devono eseguire, circa 48 ore prima di servirsene.

2. *Soluzione di ioduro di potassio.* Si sciolgono gr. 10 di ioduro potassico purissimo, ben esente di iodati, in 100 cm.^{3} di acqua.

3. *Soluzione di amido.* Gr. 1 di amido si spappolano in poca acqua fredda, indi vi si versa sopra 300 cm.^{3} circa di acqua bollente; si agita, e poi si lascia in riposo. Dopo raffreddamento si decanta la parte limpida soprastante per servirsene come indicatore nella titolazione dello iodio. Si può usare utilmente anche l'*amido solubile*, preparato facendo digerire per una settimana dell'amido di patate con acido cloridrico diluito (D.=1.05), lavando poi con acqua, per decantazione, sino a che le acque non contengono più traccia di acido cloridrico, indi seccando l'amido fra carta bibula, a temperatura moderata. Si scioglie poi 1 gr. di quest'amido in 100 cm.^{3} di acqua calda.

4. *Soluzione di tiosolfato sodico.* Gr. 25 di tiosolfato sodico cristallizzato purissimo si sciolgono in acqua distillata portando poi il volume della soluzione ad 1 litro. Si determina poi il titolo di questa soluzione rispetto allo iodio, col metodo di Volhard, nel seguente modo. Si fa una soluzione acquosa di gr. 3.863 (esatti) di bicromato potassico purissimo per litro; si prendono 20 cm.^{3} di questa soluzione, vi si aggiungono 10 cm.^{3} della soluzione di ioduro potassico al 10 % e 5 cm.^{3} di acido cloridrico di D.=1.10; si agita, si aggiungono ancora 100-150 cm.^{3} di acqua e poi si titola lo iodio liberatosi mediante la soluzione di tiosolfato in prova. Verso la fine della titolazione si aggiunge un po' della soluzione d'amido e si cessa l'aggiunta del tiosolfato, quando una goccia di questo fa passare il liquido dal turchino verdastro al verde chiaro netto. Siccome 20 cm.^{3} della soluzione di bicromato suddetta mettono in libertà gr. 0.2 di iodio dallo ioduro potassico, in presenza di acido cloridrico, così il numero di cm.^{3} di tiosolfato adoperati corrispondono a gr. 0.2 di iodio; donde si può calcolare facilmente a quanto iodio corrisponde 1 cm.^{3} di tiosolfato (1).

5. *Cloroformio.* Deve essere purissimo.

Modo di operare. Si procede nel modo seguente. In una bollicina di vetro sottile si pesa la sostanza grassa in esame (tal quale se è liquida, e fusa se è solida, ma sempre previamente deacquificata e filtrata: Vedi n. 1, Preparazione del campione), nella quantità di gr. 0.1-0.2 se trattasi di un olio seccativo, di gr. 0.2-0.3 se di olio semiseccativo, di gr. 0.3-0.4 se di olio non seccativo, di gr. 0.4-0.8 se trattasi di un grasso concreto. Si ripone la bollicina entro una bottiglia di vetro da ½ litro, a tappo smerigliato di perfetta tenuta; poi, scuotendo la bottiglia con un colpo secco, tenendola obliqua, si rompe la bollicina

(1) Se in una prova siasi adoperati cm.^{3} 16.5 di tiosolfato, si avrà che 16.5 cm.^{3} corrispondono a gr. 0.2 di iodio, e quindi 1 cm.^{3} di tiosolfato a gr. 0.01212 di iodio.

contro le pareti della bottiglia. Si aggiungono 15 cm.^{3} di cloroformio, in cui si scioglie la sostanza grassa, indi 25 cm.^{3} del miscuglio a volumi uguali delle due soluzioni di iodio e cloruro mercurico, preparato circa 48 ore prima, avendo cura di far scolare dalla pipetta, dopo vuotata, sempre un ugual numero di goccie (per es. tre) per tutti i saggi che si fanno. Si agita con precauzione, si tappa la bottiglia e la si ripone in luogo oscuro e fresco (temperatura 15°-18°) per circa 4-6 ore se trattasi di olii e grassi non seccativi o semiseccativi, per 18-24 ore se trattasi di olii seccativi. Trascorso questo tempo, si introducono nella bottiglia 15-20 cm.^{3} della soluzione di ioduro potassico, lavando con questa il tappo, il collo e le pareti della bottiglia; indi circa 200 cm.^{3} di acqua distillata, con cui si continua a fare lo stesso lavaggio. Poscia si titola l'eccesso di iodio con la soluzione di tiosolfato, lasciandola cadere da una buretta, a piccole porzioni, mentre si agita di continuo il contenuto della bottiglia, sino a che il liquido acquoso e il cloroformio sottostante appariscano solo lievemente colorati dallo iodio che tengono disciolto. A questo punto si aggiungono circa 5 cm.^{3} della soluzione di amido e si prosegue la titolazione, la quale sarà finita quando una goccia di tiosolfato faccia sparire l'ultima traccia di colorazione azzurra del liquido.

Contemporaneamente alla prova con la sostanza grassa, che deve essere fatta sempre in doppio, si eseguiscono due prove *testimonio*, cioè con le stesse proporzioni di soluzioni e nelle identiche condizioni sudescritte, ma senza la sostanza grassa. Le titolazioni dello iodio delle due prove testimonio si fanno una prima e una dopo le titolazioni con la sostanza grassa, e si prende la media delle due prove come titolo della soluzione di iodio.

La differenza tra la quantità media di tiosolfato consumata nelle due prove testimonio e quella media consumata nelle due prove col grasso, rapportata alla quantità di iodio che vi corrisponde, dà la quantità di iodio assorbita dal grasso sottoposto al saggio, dalla quale poi si calcola la percentuale di iodio assorbita dal grasso stesso, cioè il numero di iodio.

B) **Metodo di De Vijs.** – Per questo metodo, in luogo della soluzione alcoolica di iodio e cloruro mercurico, si usa una *soluzione acetica di monocloruro di iodio* che si prepara nel seguente modo:

Gr. 7.8 di tricloruro di iodio puro e gr. 8.5 di iodio si sciolgono separatamente in acido acetico glaciale (a 99%) purissimo, scaldando a bagno maria, in recipienti ben secchi e chiusi onde evitare ogni assorbimento di umidità; poi si lascia raffreddare, si travasano le due soluzioni in un unico pallone da 1 litro e si porta a volume con altro acido glaciale purissimo.

Bisogna accertare che l'acido acetico sia relamente al 99% almeno e che sia puro (scaldato con bicromato potassico e acido solforico concentrato, non deve colorarsi in verde nemmeno dopo molto tempo).

Inoltre, per sciogliere la sostanza grassa si usa il *tetracloruro di carbonio* puro (da saggiarsi anch'esso con bicromato e acido solforico, come l'acido acetico), in luogo del cloroformio.

Occorrono infine le stesse soluzioni 4, 2 e 3 (tiosolfato sodico, ioduro potassico ed amido) del metodo di Hübl.

Il modo di procedere per la determinazione del num. di iodio è poi identico a quello del metodo di Hübl, con la sola differenza che il tempo di contatto della sostanza grassa con la soluzione iodica va ridotto a circa un'ora per gli olii e grassi non seccativi o poco seccativi ed a circa 2 ore per gli altri. Il calcolo della percentuale di iodio assorbito si fa nello stesso modo come è indicato per il metodo di Hübl.

ESEMPIO: Per gr. 0.352 di olio di oliva sieno occorsi cm.^{3} 24.90 di tiosolfato. Nella prova testimone siano occorsi cm.^{3} 48.80 di tiosolfato. Si ha: 48.80 — 24.90 = 23.90 cm.^{3} di tiosolfato necessari a scolorare l'eccesso di iodio.

Orà, essendosi trovato in precedenza che per gr. 0.2 di iodio occorrono cm.^{3} 16.5 di tiosolfato, e quindi che 1 cm.^{3} di tiosolfato corrisponde a gr. 0.01212 di iodio, si ha che $23.90 \times 0.01212 = 0.2896$ gr. di iodio, cioè che la quantità assorbita da gr. 0.352 di olio è di 0.2896. Donde

$$\frac{0.2896 \times 100}{0.352} = 82.27.$$

Dunque il numero di iodio dell'olio di oliva esaminato è di 82.27.

È da osservarsi che generalmente i n. di iodio determinati col secondo metodo (De Vijs) risultano un poco più alti di quelli determinati col primo (Hübl).

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* prescrivono il metodo di Hübl.

La determinazione del numero di iodio ha grande importanza per l'analisi delle sostanze grasse, poichè serve a caratterizzare molte di esse ed a confermare se siano pure o mescolate le une con le altre. Gli olii seccativi (di lino, canapa, noce, papavero, madia, legno del Giappone, ecc.) e gli olii di pesce (di sardine, alici, aringhe, merluzzo), hanno numeri di iodio molto elevati, che generalmente superano il 120. Gli olii non seccativi (di oliva, arachide, mandorle) hanno numeri di iodio inferiori a 100. Gli olii semiseccativi (di colza, cotone, sesamo, maiz), hanno numeri di iodio intermedi. I grassi vegetali hanno, di solito, dei numeri di iodio compresi fra 30 e 60, tranne i grassi di cocco e di palmisti e alcune così dette cere vegetali (di mirica, del Giappone), il cui n. di iodio è inferiore a 11. I grassi animali hanno pure un n. di iodio poco elevato, di solito inferiore a 90.

Per ogni singola sostanza grassa il numero di iodio può oscillare entro limiti abbastanza distanti, che possono dipendere dal modo di preparazione del grasso, dal grado di maturità di frutti o dei semi dai quali fu estratto, dal modo di conservazione del grasso, dalla sua età; però i limiti estremi sono di solito eccezionali e, nella maggior parte dei casi, il numero di iodio si mantiene discretamente costante (Vedi ad esempio, Olio di oliva), tantochè può servire anche per determinare approssimativamente le quantità rispettive dei grassi contenuti in un miscuglio di due sostanze grasse, la cui natura sia nota. In tal caso, essendo x la quantità percentuale di uno dei due grassi contenuti nel miscuglio, ed y la quantità dell'altro grasso, si avrà che $x + y = 100$; e, dato il numero di iodio del mi-

scuglio$=I$, mentre il numero di iodio medio del grasso puro x è$=m$ e quello del grasso puro $y=n$, si ha

$$x = \frac{100\,(I - n)}{m - n}$$

e

$$y = 100 - x.$$

Le cause che possono far variare notevolmente il numero di iodio di un grasso sono di varia natura, come è indicato sopra, ma speciale importanza hanno l'età e il modo di conservazione dei grassi. Generalmente i grassi vecchi e mal conservati (irranciditi) hanno un numero di iodio più basso dei corrispondenti grassi freschi o bene conservati; e ciò si verifica specialmente per gli olii seccativi, i quali assorbono facilmente l'ossigeno dell'aria.

14. Numero di Iodio assoluto o interno. (Indice di Iodio assoluto o interno).

Per numero di iodio assoluto si intende la quantità, in peso, di iodio che può essere assorbita da 100 parti di acidi grassi liquidi ricavati da una sostanza grassa (1).

La determinazione di questo indice si eseguisce sugli acidi grassi liquidi separati mediante il processo di Tortelli e Ruggeri descritto più avanti al n. 19.

Degli acidi liquidi, appena preparati, se ne pesano 10-15 gocce in una bollicina di vetro sottile, indi si procede alla determinazione del numero di iodio con gli stessi metodi descritti al numero precedente.

Il numero di iodio assoluto delle sostanze grasse segue lo stesso andamento di quello relativo; è cioè molto elevato negli olii seccativi (sopra 150) e negli olii semiseccativi (120-155); meno alto negli olii non seccativi (intorno a 100).

Per i grassi animali si ha un numero di iodio assoluto che oscilla generalmente da 90 a 100 e raramente supera di poco il 100 (in alcuni grassi di maiale americani).

La determinazione di questo indice ha speciale importanza per l'analisi degli strutti e dei loro surrogati (Vedi Grasso di maiale).

15. Numero degli acidi grassi insolubili e fissi. (Indice di Hehner).

Questo numero rappresenta la quantità di acidi grassi insolubili (nell'acqua), e non volatili, che è contenuta in 100 gr. di una sostanza grassa. La sua determinazione si eseguisce nel modo seguente:

In un matraccio conico si pesano 5 gr. di sostanza grassa; vi si aggiungono 50 cm.^{3} di alcool di 90° e 5 cm.^{3} di soluzione di potassa caustica al 50%; si applica alla bocca del matraccio un turacciolo con

(1) Si è appunto nella parte liquida degli acidi grassi, separata nel modo descritto più avanti, che si trovano gli acidi grassi non saturi (acido oleico, linoleico, linolenico, ecc.), i quali hanno la proprietà di fissare lo iodio, e perciò il numero di iodio di questa parte liquida si chiama propriamente indice di iodio assoluto.

un lungo tubo di vetro che fa da refrigerante a riflusso, e si scalda a bagno maria sino a saponificazione completa (½ a 1 ora), agitando di frequente. Indi si toglie il turacciolo, si scaccia l'alcool per distillazione, ed ancora tenendo per qualche tempo il matraccio aperto immerso nell'acqua bollente. Si scioglie il sapone in 150 cm.^{3} di acqua calda, indi si decompone con un leggero eccesso di acido solforico diluito. Si ripone il matraccio sul bagno-maria e lo vi si mantiene sino a che gli acidi grassi siansi raccolti alla superficie del liquido in uno strato omogeneo; si lascia raffreddare alquanto e poscia si immerge il matraccio in acqua fredda, mantenuta a 10°-15°, per circa un'ora, in modo che gli acidi grassi si rappiglino in una massa solida. Indi si filtra il liquido acquoso attraverso un filtro liscio di carta spessa, previamente seccato a 100° e pesato entro un pesafiltri, e poi si versano nel matraccio altri 200 cm.^{3} di acqua calda; si agita, si ripone sul bagno maria per un quarto d'ora, si lascia raffreddare alquanto, si immerge nell'acqua fredda, si filtra il liquido acquoso e si ripete lo stesso trattamento per altre 5 o 6 volte, cioè sino a che l'acqua filtrata non arrossi più una cartina di tornasole tenutavi immersa per 10 minuti.

Dopo di che, si versa nel matraccio poca acqua bollente, in modo da fondere completamente gli acidi grassi, e si travasa il tutto nel filtro, trasportando in questo le ultime porzioni di acidi mediante successive piccole quantità di acqua calda, con le quali si lava perfettamente il matraccio, ed avendo cura che nel filtro resti sempre qualche goccia di acqua sotto agli acidi grassi fusi. Quando tutti gli acidi si sono raccolti nel filtro, si lascia scolare tutta l'acqua sottostante, e subito dopo si trasporta con precauzione il filtro entro il pesafiltri. Si secca a 100° per mezz'ora e si pesa; indi si risecca e si ripesa, di mezz'ora in mezz'ora, sino a che la diminuzione di peso non giunga ad 1 milligrammo. Il peso degli acidi grassi così ottenuti, riportato a 100 gr. di sostanza, dà il numero di acidi insolubili fissi cercato (1).

Lo stesso metodo è prescritto anche nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

Il numero di a. i. f. varia poco per la massima parte degli olii e dei grassi; di solito sta fra 95 e 96.5 per gli olii, e fra 94.5 e 97 per i grassi. Tuttavia alcuni olii e grassi vegetali e animali fanno eccezione, specialmente se sono ricchi in acidi grassi volatili o solubili. Così, ad esempio, gli olii di crotontiglio, di curcas, di Macassar, di semi di palma, di cacao, di cocco, di pesce cane, di delfino (dal capo), hanno un numero di a. i. f. variabile da 87 a 94; gli olii di delfino (dalle mascelle), di spermaceti, il grasso di lana, l'hanno di 59 a 66. Il burro lo ha di 86 a 90. Le cere hanno pure un numero di a. i. f. relativamente assai basso.

(1) Quando trattasi di grassi molto avariati, i quali possono contenere quantità non trascurabili di ossiacidi, o di grassi che possono contenere sostanze gommose o gelatinose, ecc. (come gli olii di sansa, i grassi d'ossa), è bene trattare gli acidi grassi insolubili con solfuro di carbonio od etere di petrolio a freddo per separare gli ossiacidi e le altre sostanze estranee, come consiglia GIANOLI (V. *Annuario Soc. chim. di Milano*, 1902, pag. 155).

16. Acidi grassi ossidati.

Per determinare la quantità di questi acidi contenuti in una sostanza grassa si segue il metodo di Fahrion, che si fonda sulla loro insolubilità nell'etere di petrolio, mentre tutti gli altri acidi grassi vi sono solubili.

3-5 gr. della sostanza grassa vengono saponificati nel solito modo (Vedi n. 6, Saponificazione); si evapora l'alcool, si scioglie il sapone in 50-70 cm.^{3} di acqua calda, si travasa in un imbuto a chiavetta, si scompone con acido cloridrico diluito, indi si sbatte bene con 100 cm.^{3} di etere di petrolio (bollente sotto 80°) (1) e poi si lascia in riposo sino a che i due strati separatisi siano completamente limpidi. Dopo ciò si fa scolare lo strato acquoso e poscia l'etere di petrolio, mentre gli ossiacidi insolubili rimangono aderenti alle pareti dell'imbuto. Questi poi si lavano due o tre volte con etere di petrolio, indi si sciolgono in alcool bollente; si porta la soluzione in una capsula tarata, si evapora l'alcool, si secca il residuo a 100° e si pesa.

Col metodo sudescritto si possono determinare i prodotti dell'ossidazione sia naturale che artificiale di un olio o di un grasso, prodotti di natura non bene definita, da non confondersi con gli acidi idrossilati od ossiacidi che si determinano mediante il numero di acetile (V. al n. 12). Tale determinazione ha speciale importanza per l'analisi dell'olio di lino cotto e dei cosidetti olii soffiati, i quali sono ricchi di acidi ossidati.

17. Lattoni o Anidridi interne.

Il metodo più semplice per determinare il contenuto in anidridi interne di un miscuglio di acidi grassi è fondato sul principio seguente: in un miscuglio di acidi grassi insolubili puri si trova che il numero di acidità è uguale al numero di saponificazione, quindi che non si ha numero di eteri; se invece, insieme agli acidi grassi trovansi delle anidridi lattoniche, si ha un numero di saponificazione diverso da quello di acidità, e quindi un numero di eteri. Ciò perchè gli acidi grassi vengono saturati subito, a freddo, dalla potassa, mentre i lattoni, devono essere bolliti con un eccesso di potassa alcoolica per essere saturati dalla potassa.

Per conoscere quindi il contenuto in lattone di un miscuglio di acidi grassi, basta determinanre coi soliti metodi, il numero di acidità

(1) Secondo Stadlinger (*Zeitschr. öff. Chem.*, 1920, pag. 162 e 169) conviene usare una benzina più pesante di D. = 0.695-0.705 e bollente a 65°-95°, in cui gli acidi ossidati sono più insolubili, e seguire il metodo di Goldschmidt-Weiss consistente nel trattare gli acidi grassi totali fusi con 50 cm.^{3} della suddetta benzina, agitando bene onde non si formino grumi, poi lasciar depositare, filtrare per filtro tarato, lavare con benzina, sciogliere in alcool e proseguire come sopra.

e il numero di saponificazione, e quindi il numero degli eteri; da quest'ultimo poi si può dedurre il contenuto in lattone, quando se ne conosca il peso molecolare, da cui calcolare il suo numero di etere (generalmente il contenuto in lattoni si calcola come stearolattone).

ESEMPIO: Se in un miscuglio di acidi grassi si trova come numero di acidità 160, e come numero di saponificazione 195, si avrà come numero degli eteri 35.

Ora sapendo che il numero dell'etere dello stearolattone è 198.9 si ha che il miscuglio esaminato contiene:

$$\frac{100 \times 35}{198.09} = 17.66\%$$

di stearolattone.

La determinazione dei lattoni ha qualche importanza per alcuni prodotti industriali delle materie grasse, come ad esempio l'olio per rosso turco e la stearina di distillazione la quale specialmente è ricca di stearolattone, cioè dell'anidride interna dell'acido ossistearico.

18. Determinazione della glicerina.

1. Ricerca qualitativa. – Per riconoscere se in una sostanza è contenuta glicerina, se ne riscalda una piccola quantità insieme a qualche cristallino di bisolfato potassico, sino all'ebollizione: in presenza di glicerina, si svolge odore sgradevole irritante di acroleina; inoltre una strisciolina di carta bibula bagnata con soluzione concentrata di nitroprussiato sodico addizionata di poche gocce di piperidina ed accostata alla bocca del tubo da saggio si tinge in azzurro intenso.

2. Determinazione quantitativa. – Si può fare indirettamente o direttamente nei modi seguenti.

A) Metodo indiretto. È fondato sul fatto che, nella saponificazione dei grassi neutri, ad ogni 3 molecole di idrato potassico corrisponde 1 molecola di glicerina e quindi a 168.3 gr. di idrato potassico (56.1×3) corrispondono 92 gr. di glicerina. Per conoscere il contenuto in glicerina basta conoscere il numero degli eteri del grasso (Vedi al n. 10); moltiplicando questo numero degli eteri per 0.05466 si ha il contenuto in glicerina.

Questo metodo però è applicabile soltanto quando non sieno presenti nel grasso alcool superiori, sostanze insaponificabili, ecc.

B) Metodo diretto. Con questo si separa la glicerina dalla sostanza grassa operando come segue.

Si saponifica un peso noto di sostanza grassa (gr. 10-20) nel modo indicato a Saponificazione (Vedi n. 6), si scaccia l'alcool per evaporazione, si scioglie il sapone in acqua calda, si travasa la soluzione in un bicchiere, vi si aggiunge acido solforico diluito in leggero eccesso, si scalda a bagno maria sino a che gli acidi grassi liberatisi siano ben fusi;

si fa raffreddare sino a solidificazione completa degli acidi grassi (1); si filtra il liquido acquoso e si lava bene, con acqua fredda, il bicchiere, il disco di acidi solidi ed il filtro.

Nel liquido così ottenuto si determina poi la glicerina col metodo dell'acetilazione o con quello al bicromato, descritti all'articolo Glicerina del Capitolo IX, pag. 525, oppure, più semplicemente, nel modo seguente:

In una capsula di porcellana si concentra, a bagno maria, il liquido acquoso suddetto sino a ridurlo a circa 20 cm.^{3}; a questo punto vi si aggiunge del latte di calce denso, sino a reazione fortemente alcalina, e 5 gr. di sabbia quarzosa grossolana, indi si procede come è indicato nella determinazione della glicerina nei *vini comuni*, al cap. Vino a pag. 209.

Il peso di glicerina così trovato, moltiplicato per 100 e diviso per la quantità di sostanza grassa adoperata, dà la glicerina % della sostanza stessa.

Il contenuto in glicerina nelle sostanze grasse, in genere, oscilla intorno al 10%.

La determinazione della glicerina nei grassi si pratica specialmente nell'industria saponiera e stearica, in cui la glicerina rappresenta un sottoprodotto importante. Analiticamente si utilizza la ricerca qualitativa e la determinazione quantitativa della glicerina nell'esame delle cere.

19. Determinazione degli acidi grassi solidi e liquidi.

Gli acidi grassi fissi (insolubili) che entrano nella composizione delle sostanze grasse si possono dividere in due gruppi principali: acidi solidi, saturi, appartenenti alla serie acetica e rappresentati specialmente dagli acidi stearico e palmitico (talora anche dagli acidi arachico e lignocerinico); acidi grassi liquidi, non saturi, appartenenti alla serie acrilica e ad altre serie meno idrogenate, e rappresentati specialmente dall'acido oleico, spesso anche dagli acidi linoleico, linolenico, ricinoleico.

Il metodo più comune per separare i due sucitati gruppi di acidi è fondato sulla diversa solubilità dei loro sali di piombo nell'etere, poichè i sali piombici degli acidi solidi sono insolubili in questo solvente, mentre i sali piombici degli acidi liquidi vi si sciolgono facilmente. Vi sono poi metodi speciali per separare tra di loro gli acidi solidi e gli acidi liquidi e per determinarli singolarmente.

(1) Per facilitare la sodificazione è bene aggiungere 5-6 gr. di paraffina, prima del riscaldamento sul bagno-maria.

1. Separazione e determinazione degli acidi solidi e liquidi, in genere. – Vi sono metodi diretti ed indiretti.

A) METODI DIRETTI. Il più comune è il seguente procedimento di Tortelli e Ruggeri.

20 gr. di sostanza grassa si saponificano nel solito modo (Vedi Saponificazione); il sapone si scioglie in acqua, e si neutralizza con acido acetico, servendosi per indicatore di poche goccie di soluzione di fenolftaleina. Intanto, in un matraccio conico, si pongono a bollire 300 cm.^{3} di una soluzione acquosa di acetato neutro di piombo al 7%, e quando questa bolle si versa in essa la soluzione del sapone, sotto forma di sottile filetto liquido, mentre si tiene il liquido piombico in continua agitazione. Ciò fatto, si immerge il matraccio nell'acqua fredda e vi si mantiene, sempre agitandolo, per 10 minuti circa, così il sapone piombico viene ad attaccarsi al fondo ed alle pareti del matraccio, ed il liquido diventa limpido. Indi si decanta tutto il liquido e si lava il sapone per tre volte di seguito con 200 cm.^{3} di acqua calda (a 70°-80°) ogni volta; si fa sgocciolare tutta l'acqua, si raffredda bene, si tolgono con carta da filtro le grosse goccie di acqua rimaste aderenti al sapone, e poi si versa nel matraccio 220 cm.^{3} di etere. Si agita bene, si congiunge il matraccio ad un refrigerante a ricadere e si scalda ad ebollizione leggera, su bagno maria, per 20 minuti, agitando di tempo in tempo. Si immerge il matraccio in acqua fredda, a 4°-5°, per due ore. Si filtra l'etere limpido attraverso un filtro raccogliendo il filtrato in un imbuto separatore (1), avendo cura di far cadere nel filtro la minor possibile quantità del sapone indisciolto; poi si versano nel matraccio altri 100 cm.^{3} di etere, si ripete il riscaldamento, con refrigerante a riflusso, per 20 minuti, e poscia si tappa il matraccio e lo si mette da parte immerso nell'acqua fredda.

Intanto si lava il filtro con poco etere ben freddo, che si fa cadere entro l'imbuto separatore, insieme al liquido etereo già filtrato; si *pone da parte il filtro* ben coperto, ed al liquido etereo contenuto nell'imbuto separatore si aggiunge 150 cm.^{3} di acido cloridrico al 20%, per scomporre il sapone piombico degli acidi liquidi. Si agita fortemente, poi si lascia in riposo. Quando l'etere siasi raccolto alla superficie in uno strato limpido, si fa scolare lo strato acquoso sottostante, insieme al cloruro di piombo che si è precipitato. Si ripete lo stesso trattamento con altri 100 cm.^{3} di acido cloridrico, e poi si lava la soluzione eterea per tre volte con acqua distillata (150 cm.^{3} per volta). Infine si distilla la maggior parte dell'etere e si scacciano le ultime porzioni scaldando a bagno maria nel mentre si fa passare una corrente di anidride carbonica.

(1) Per determinazioni molto esatte è bene raffreddare esternamente l'imbuto con ghiaccio.

Gli acidi grassi liquidi così ottenuti si pesano e si rapportano a 100 p. della sostanza in esame. Gli stessi acidi liquidi, purchè si conservino fuori del contatto dell'aria, si possono inoltre utilizzare per la ricerca degli olii di cotone e di sesamo (Vedi questi) e per la determinazione del numero di iodio assoluto (Vedi al n. 14).

Il sapone piombico degli acidi grassi solidi, lasciato indisciolto dall'etere nel matraccio immerso nell'acqua fredda, si raccoglie nel filtro messo da parte come si è detto sopra; lo si lava poi bene con etere molto freddo, indi lo si fa cadere entro un imbuto separatore ove lo si agita con etere ed acido cloridrico, nello stesso modo come si è fatto per separare gli acidi liquidi.

La soluzione eterea degli acidi grassi solidi si distilla; il residuo si secca in stufa a 100°, e si pesa. Per maggior esattezza, si può aggiungere al peso trovato la quantità di acidi solidi (stearico e palmitico) corrispondente al loro sapone piombico rimasto sciolto nell'etere, sapendo che 50 cm.^{3} di etere anidro, alla temperatura ordinaria, sciolgono gr. 0.0074 di stearato e gr. 0.0092 di palmitato di piombo, corrispondenti a gr. 0.0054 di acido stearico ed a gr. 0.0065 di acido palmitico. Gli acidi solidi così separati si possono poi utilizzare per altre ricerche, per es. degli acidi arachico e lignocerinico (Vedi Olio di arachide).

Altri metodi ponderali per la separazione quantitativa degli acidi grassi solidi dai liquidi sono quelli di *David* (1) e di *Falciola* (2), basati sulla solubilità in alcool dei sali ammoniacali degli acidi grassi (i sali ammonici degli acidi solidi sono insolubili, quelli degli acidi liquidi solubili), ed il *Metodo di Fachini e Dorta* (3) basato sulla insolubilità degli acidi grassi solidi, e dei loro sali alcalini, nell'acetone freddo; per mezzo di questo solvente si possono poi anche separare gli acidi stearico e palmitico dal miristico e dal laurinico.

B) Metodi indiretti. Il contenuto in *acidi liquidi* (non saturi) e *solidi* (saturi) di una sostanza grassa può essere dedotto inoltre dai numeri di iodio assoluto e relativo. Sia I r il numero di iodio relativo, ossia quello del grasso tal quale, e I a il numero di iodio assoluto, ossia quello degli acidi grassi liquidi estratti dal grasso stesso: siccome I a corrisponde a 100 parti in peso di acidi liquidi, così 1 p. in peso di iodio corrisponde a $\frac{100}{\mathrm{I}\,a}$ parti in peso di acidi liquidi. Alla quantità di iodio I r assorbita da 100 p. del grasso corrispondono per ciò $\frac{100\,\mathrm{I}\,r}{\mathrm{I}\,a}$ parti di acidi grassi liquidi, e quindi il rapporto $\frac{100\,\mathrm{I}\,r}{\mathrm{I}\,a}$ ci dà appunto il per cento di acidi grassi liquidi contenuti nella sostanza grassa.

(1) *Ann. de chim. analyt.*, 1911, pag. 8.
(2) *Gazz. chim. ital.*, 1910, II, pag. 217 e 425.
(3) *Rend. Soc. chim. ital.*, 1912, pag. 51.

Quando poi abbiasi a fare esclusivamente con un miscuglio di acidi palmitico, stearico ed oleico, si può calcolare il contenuto in acido oleico, anche soltanto dall'indice di iodio relativo del miscuglio stesso, sapendo che il numero di iodio teorico dell'acido oleico è 90.07.

Per esempio, chiamando I il numero di iodio relativo del miscuglio ed O l'acido oleico per cento cercato, si avrà

$$O = \frac{100}{90.07} \times I, \text{ ossia } O = 1.1102 \times I.$$

Infine devesi notare che, nei miscugli dei tre acidi sunominati, puossi determinare il contenuto in acidi solidi e liquidi anche mediante il punto di solidificazione del miscuglio stesso, facendo uso della tavola di Dalican (Vedi Sevo e Stearina).

Nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*, per la separazione degli acidi grassi liquidi dai solidi è prescritto il metodo Tortelli-Ruggeri.

2. Determinazione dell'acido stearico. – Quando in un miscuglio di acidi grassi, ottenuti dalla saponificazione di un grasso, vogliasi determinare il contenuto in acido stearico, si può seguire il metodo di Hehner e Mitchell, fondato sul fatto che l'acido stearico è pochissimo solubile nell'alcool a 0°, mentre l'acido palmitico vi è molto più solubile e gli acidi liquidi solubilissimi.

Gr. 0.5 a 1 di acidi grassi, se sono solidi, o gr. 5, se sono liquidi, si sciolgono in 100 cm.^{3} di alcool della D. = 0.8183 (alcool di 94°.4) già saturato a 0° con acido stearico puro; indi si raffredda la soluzione, a 0°, poi si filtra, si lava il residuo con alcool saturo di acido stearico sempre operando a 0° ed infine si pesa l'acido stearico rimasto insolubile.

Questo metodo è applicabile specialmente ai miscugli di acido stearico con acido palmitico ed oleico, che del resto sono i più comuni, ma con miscugli più complessi, non dà risultati soddisfacenti (1).

3. Determinazione degli acidi stearico e palmitico. – Quando si abbia un miscuglio di acidi grassi solidi, non contenenti acidi liquidi, e formati, come è il caso più generale, di acido stearico e palmitico, si può determinare le proporzioni rispettive di questi due acidi, sia dal numero di acidità che dal punto di fusione del miscuglio.

La seguente tabella, di Mangold e Marazza, dà le proporzioni di acido stearico e palmitico di un miscuglio dei due acidi, in base al numero di acidità del miscuglio.

(1) Sulla solubilità dei vari acidi nell'alcool, vedi anche una memoria di Kreis e Hafner, a proposito del metodo sudescritto, in *Zeit. Unt. Nahr. u. Genussmittel*, 1903, pag. 22, come pure altre memorie di Heiduschka e Burger e di Serger in *Zeitschr. f. öff. Chem.*, 1913, pag. 87 e 131.

Tabella XXXVI.

Acido stearico e palmitico dal numero di acidità.

Numero di acidità (mgr. di KOH per 1 gr. del miscuglio)	100 p. del miscuglio contengono		Numero di acidità (mgr. di KOH per 1 gr. del miscuglio)	100 p. del miscuglio contengono	
	acido stearico	acido palmitico		acido stearico	acido palmitico
197.50	100	—	208.86	45	55
198.50	95	5	209.95	40	60
199.50	90	10	211.06	35	65
200.50	85	15	212.18	30	70
201.50	80	20	213.30	25	75
202.50	75	25	214.45	20	80
203.50	70	30	215.60	15	85
204.60	65	35	216.77	10	90
205.60	60	40	217.95	5	95
206.70	55	45	219.13	0	100
207.77	50	50			

La tabella seguente dà l'acido stearico e l'acido palmitico contenuti in un miscuglio di questi due acidi, in relazione al punto di fusione del miscuglio, secondo Heintz e secondo Hehner.

Tabella XXXVII.

Acido palmitico e stearico dal punto di fusione.

Punto di fusione		Punto di solidificazione	Acido palmitico %	Acido stearico %
Heintz	Hehner			
62.0	61.8	—	100	0
60.1	59.0	54.5	90	10
57.5	56.5	53.8	80	20
55.1	54.2	54.0	70	30
56.3	55.5	54.5	60	40
56.6	55.6	55.0	50	50
60.3	59.4	56.5	40	60
62.9	61.5	59.3	30	70
65.3	64.2	60.3	20	80
67.2	66.5	62.5	10	90
69.2	68.5	—	—	100

20. Sostanze non saponificabili.

Per sostanze non saponificabili, nelle materie grasse, si intende generalmente tanto le sostanze che non sono attaccate dagli alcali quando si eseguisce la saponificazione, come sarebbero gli olii minerali, gli olii di resina, la paraffina, la ceresina, e che sono le sostanze non saponificabili nel vero senso della parola, quanto le sostanze che si rendono libere per il processo stesso della saponificazione e si separano, essendo poco solubili nelle condizioni nelle quali si opera la saponificazione, come sarebbero gli alcoli superiori (alcool cerilico, alcool miricilico, colesterine, fitosterine).

Queste ultime sostanze formano parte integrante, cioè entrano nella costituzione stessa di molte sostanze grasse e delle cere; le prime invece (olii minerali e simili) si possono trovare nei grassi se vi sono state aggiunte artificialmente.

Per separare dai grassi le sostanze non saponificabili basta fare la saponificazione nel solito modo (Vedi al n. 6), sciogliere il sapone nell'acqua e sbattere la soluzione con etere o con etere di petrolio (che bolla sotto 80°), separare i due liquidi ed evaporare il soluto etereo, il quale lascierà indietro appunto le sostanze non saponificabili. Per evitare l'emulsione, che bene spesso si produce sbattendo una soluzione di sapone alcalina con l'etere, si può aggiungere un po' di alcool, ed adoperare una abbondante quantità di etere.

Volendo determinare quantitativamente le sostanze insaponificabili, è più comodo ed esatto operare nel modo seguente.

Si saponificano gr. 20 di sostanza da esaminare con 15 cm.^{3} di soda caustica al 50 per cento e 50 cm.^{3} di alcool di 95°, facendo bollire per circa mezz'ora; indi si travasa il liquido in una capsula e si fa evaporare l'alcool, aggiungendovi a poco a poco, e sempre rimescolando, 8-10 gr. di bicarbonato sodico (per trasformare l'eccesso di alcali caustico in carbonato) e 70-80 gr. di sabbia silicea. Quando il tutto è ben secco si trasporta entro un cartoccio a ditale di carta da filtro spessa che si ripone poi entro un apparecchio estrattore e si estrae con etere di petrolio (bollente sotto 80°). Finita l'estrazione, si evapora il solvente ed il residuo, seccato a 100° e pesato, dà la quantità di sostanza non saponificabile contenuta nel grasso in esame.

Le sostanze insaponificabili che si possono estrarre dai grassi coi metodi sudescritti o con altri che si trovano indicati ai casi particolari (Vedi Grasso di maiale, al n. 3 *c*) Ricerca della fitosterina, pag. 467, sono principalmente le seguenti.

1. Alcoli superiori. – Questi si distinguono in alcoli superiori alifatici (alcool cetilico, cerilico, miricilico) e alcoli della serie aromatica

(colesterina, fitosterina). I primi, che si trovano specialmente nelle cere, sono solidi e fondono a temperatura abbastanza alta, cioè l'alcool cetilico a 50°, l'alcool cerilico a 79°, l'alcool miricilico a 85°; sono solubili nell'alcool, dal quale si possono far ricristallizzare facilmente; bolliti con anidride acetica, vi si sciolgono combinandosi, e dopo raffreddamento la soluzione rimane liquida, purchè vi sia un sufficiente eccesso di anidride acetica.

Gli alcoli superiori aromatici si trovano in quasi tutte le sostanze grasse, benchè spesso in quantità molto piccola.

La *Colesterina* si trova nei grassi di origine animale; si scioglie nell'alcool caldo, da cui cristallizza, per raffreddamento, in fogliette madreperlacee, che al microscopio appariscono formate da tavolette rombiche (Vedi fig. 64), fusibili a 145°-150°; bollita con l'anidride acetica, si scioglie combinandosi, e la soluzione, raffreddando, si intorbida per separazione di un composto acetilico solido, il quale, convenientemente purificato e ricristallizzato dall'alcool fonde a 114°-115°. Se si scioglie una piccola quantità di colesterina in 2 cm.³ di cloroformio, vi si aggiunge un uguale volume di acido solforico concentrato e si agita, il liquido cloroformico si colora in rosso, che passa in breve al rosso ciliegia, indi al rosso violaceo e tale si mantiene per vari giorni, mentre il liquido acido si colora in rosso bruno; se poi si versano alcune gocce della soluzione cloroformica in una capsula di porcellana, e si agita, il suo colore passa rapidamente al turchino, poi al verde e al giallo sporco.

Fig. 64.

La *Fitosterina* (*Colesterina delle piante*) si trova nelle sostanze grasse di origine vegetale; essa pure si scioglie nell'alcool, da cui cristallizza in aghetti larghi, colle estremità appuntite, raggruppati in ciuffi, e che al microscopio appariscono formati da tavolette allungate, appuntite alle estremità (Vedi fig. 65) fusibili a 134°-144° (secondo l'origine). Bollita con anidride acetica, la fitosterina si comporta come la colesterina; il suo composto acetilico (purificato e ricristallizzato) fonde a 123°-137°. Col cloroformio e acido solforico si comporta in modo molto simile alla colesterina.

Se si ha un miscuglio di colesterina e fitosterina, quale si può ricavare da un miscuglio di olii o grassi animali e vegetali, e lo si fa cristallizzare dall'alcool, i cristalli che si ottengono tendono ad assumere

prevalentemente le forme della fitosterina (Vedi fig. 66), il miscuglio però fonde a temperature intermedie fra quelle della colesterina e quelle della fitosterina (Vedi anche: Grasso di maiale).

Fig. 65.

Fig. 66.

2. Paraffina - Ceresina. – Sono solide, insolubili nell'alcool, nell'anilina, e nell'anidride acetica (1); e in ciò si distinguono dagli alcoli superiori.

3. Olii minerali, di catrame, di resina. – Sono liquidi e si riconoscono facilmente al loro aspetto ed odore. Gli olii di resina inoltre si possono caratterizzare mediante la reazione con acido solforico (Vedi Olii di resina in questo Vol.) o il potere rotatorio (in tubo da 200 mm. ruotano + 30° a + 50°) e gli olii minerali per la loro insolubilità nell'alcool e nell'anilina, mentre gli olii di catrame e quelli di resina si sciolgono in tali solventi.

Il metodo suindicato è prescritto anche nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

21. Grado termosolforico. (Indice termosolforico - Indice di Maumené).

Per grado termosolforico di una sostanza grassa si intende l'aumento di temperatura che si produce quando si mescola la sostanza grassa con acido solforico concentrato, in determinate condizioni.

Per determinare questo aumento di temperatura furono proposti vari metodi, derivati da quello originario di Maumené. Attualmente

(1) Se si bolle a lungo l'anidride acetica con paraffina o ceresina, queste ultime si sciolgono, ma appena si allontana la fiamma, il liquido si intorbida.

si usano degli apparecchini appositi (*Termoleometri*), come quello di Jean (1) ed il seguente di Tortelli.

Il *Termoleometro di Tortelli* è costituito di un piccolo recipiente di vetro (*A*) (Vedi fig. 67) a doppia parete con vuoto intermedio e di un termometro-agitatore (*B*) provvisto di due alette di vetro vicine al bulbo. Nel recipiente a vuoto si introducono per mezzo di una pipetta 20 cm.^{3} dell'olio in esame, vi si immerge il termometro, si agita per un minuto e si segna la temperatura (t) iniziale del saggio; poi, con altra pipetta, si fanno scolare sull'olio 5 cm.^{3} di acido solforico di D. = 1.8413 (esatta!) nel mentre si agita imprimendo al termometro un moto di rotazione alternativamente a destra e a sinistra, sempre mantenendolo in dolce contatto col fondo del recipiente. Si continua poi ad agitare, anche dopo che tutto l'acido è scolato dalla pipetta, sino a che la temperatura, arrivata ad un massimo, si ferma e resta stazionaria per qualche minuto, e si segna questa temperatura massima (t_1) finale del saggio. La differenza fra la t_1 finale e la t iniziale esprime l'indice o grado termico dell'olio in prova.

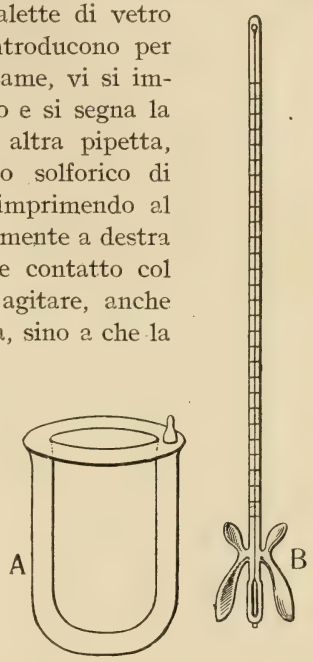

Fig. 67.

Per ottenere risultati costanti e comparabili occorre operare sempre esattamente nel modo suddescritto e sopratutto impiegare acido solforico della densità prescritta (1.8413), che si può anche verificare facendo il saggio con 20 cm.^{3} di acqua distillata, in luogo dell'olio, nel qual caso devesi ottenere un indice termico di 50°. Bisogna anche aver cura, avanti di attuare il saggio, di mantenere per qualche tempo (circa ½ ora) l'olio e l'acido nello stesso ambiente, perchè assumano uguale temperatura.

Trattandosi di olii seccativi è opportuno diluire convenientemente l'olio da saggiare con olio di olive di grado termico noto tenendone conto poi nel calcolo.

I grassi concreti si impiegano allo stato fuso pur usando l'acido alla temperatura ordinaria; nel calcolo poi si tien conto dei calorici specifici rispettivi (2).

---

(1) Vedi JEAN F.: *Chimie analytique des matières grasses.*

(2) TORTELLI: Il termoleometro e la sua applicazione all'analisi dei grassi liquidi e solidi (Estratto dal *Boll. uff. del Min. di A. I. e C.*, Roma, 1909).

Nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*, per la determinazione del grado termico, sono prescritti i metodi di Maumené e di Jean.

I gradi termici degli olii non seccativi e semiseccativi, determinati con l'apparecchio Tortelli, risultano più alti (di circa 8°-10°) di quelli determinati con l'apparecchio Jean.

I gradi termici delle sostanze grasse variano secondo il metodo impiegato per la loro determinazione e con la natura delle sostanze stesse. In generale però si può dire che gli olii seccativi hanno un grado termico superiore a 100°, e così pure gli olii di pesce e di fegato di pesce; gli olii semiseccativi e quelli non seccativi hanno grado termico inferiore a 100° (generalmente da 30° a 90°) e così pure gli olii dei cetacei; i grassi animali hanno un grado termico pure basso (30°-35°).

Devesi notare che gli olii vecchi, quelli irranciditi e quelli che siano stati esposti all'aria o scaldati, danno un grado termico diverso da quello dei corrispondenti olii freschi.

22. Rancidità.

Per effetto simultaneo dell'aria (ossigeno) e della luce, specialmente in presenza di umidità, e forse anche col concorso di enzimi, tanto gli olii che i grassi concreti, vegetali e animali, subiscono un processo di alterazione per il quale formansi degli acidi liberi (formico, butirrico, caproico, ed altri) nonchè sostanze aldeidiche, chetoniche, eteree, ecc., e che costituisce l'*irrancidimento*.

Gli olii ed i grassi irranciditi si riconoscono all'odore ed al sapore particolari sgradevoli, detti di *rancido*, dovuti appunto all'alterazione suindicata. Anche il colore, nei grassi rancidi, risulta più o meno alterato (per lo più sbiadisce).

Una misura approssimativa del grado d'irrancidimento di una sostanza grassa si può avere dalla determinazione del numero di ossidabilità proposto da Issoglio (1).

Numero di ossidabilità. – Questo numero rappresenta la quantità (espressa in milligrammi) di ossigeno necessaria per ossidare i composti organici distillati col vapor d'acqua, contenuti in 100 gr. di sostanza grassa. La sua determinazione si eseguisce nel modo seguente.

Reattivi e Apparecchi. Occorrono i seguenti reattivi ed apparecchi.

1° Acqua ridistillata sul permanganato potassico e che non riduca più questo sale.

2° Acido solforico purissimo diluito al 20% (D. = 1.15).

3° Soluzione di acido ossalico N/100 esatta (gr. 0.63 di acido ossalico puro ricristallizzato per litro).

4° Soluzione di permanganato potassico N/100 (gr. 0.3163 del sale puro per litro), che corrisponda esattamente, a volumi uguali, alla soluzione precedente.

(1) *Ann. di chim. applic.*, 1916, vol. VI, pag. 1, e 1917, vol. VII, pag. 187.

5° Un apparecchio da distillare in corrente di vapor d'acqua. Il pallone in cui si mette la sostanza deve avere la capacità di circa 800 cm.³ ed il collo piuttosto lungo.

6° Un matraccino conico da circa 350 cm.³ che si possa collegare, con giuntura a smeriglio, ad un piccolo refrigerante verticale a bolle.

Modo di operare. Nel pallone da 800 cm.³ di cui al n. 5 si introducono gr. 20-25 (esattamente pesati) della sostanza in esame e 100 cm.³ di acqua distillata ordinaria. Si collega il pallone col recipiente generatore di vapore da un lato e col refrigerante dall'altro lato; si distilla in corrente di vapore, piuttosto rapidamente, raccogliendo 100 cm.³ (esatti) di distillato in 10 minuti (1). Si agita questo distillato per renderlo omogeneo e poi se ne prelevano 10 cm.³ che si introducono nel matraccino conico (n. 6), aggiungendovi inoltre 50 cm.³ di acqua ridistillata (n. 1), 10 cm.³ di acido solforico al 20% e 50 cm.³ della soluzione di permanganato N/100. Si collega il matraccino col refrigerante a bolle, si riscalda e da quando il liquido comincia a bollire si mantiene l'ebollizione per 5 minuti. Allora si toglie la fiamma, si lascia raffreddare alquanto, si stacca il matraccino dal refrigerante, vi si introduce 50 cm.³ della soluzione d'acido ossalico N/100, si agita e quando il liquido si è scolorato, si titola l'eccesso d'acido con altra soluzione di permanganato N/100, che si aggiunge mediante una buretta, sino a colorazione rosea persistente.

Il numero di cm.³ di permanganato impiegati in quest'ultima titolazione corrisponde al numero di cm.³ di permanganato occorsi per ossidare i composti organici distillati dal grasso in esame e contenuti nella decima parte del distillato totale (quindi nella decima parte della sostanza adoperata).

Si fa poi una *prova testimonio* operando con 10 cm.³ di acqua ridistillata, in luogo dei 10 cm.³ del liquido ottenuto dalla distillazione della sostanza in esame in corrente di vapore, ed operando esattamente come è indicato sopra.

Il numero di ossidabilità x dell'olio o del grasso in esame è dato dalla formula

$$x = \frac{(N - n)\,80}{p}$$

in cui: N=cm.³ di permanganato N/100 occorsi per ossidare i composti organici contenuti nei 10 cm.³ di distillato;

n=cm.³ di permanganato N/100 occorsi nella prova testimonio;

p=peso in gr. della sostanza adoperata.

(1) Secondo Kerr (*Analyst*, 1918, pag. 327), nel Laboratorio d'ispezione degli alimenti in Washington si pratica il metodo di Issoglio omettendo la distillazione e facendo semplicemente digerire 25 gr. di grasso con 100 cm.³ di acqua per due ore a bagno-maria, poi filtrando il liquido acquoso, portandolo a 100 cm.³ e procedendo all'ossidazione col permanganato su 10 cm.³ del liquido stesso.

La determinazione del numero di ossidabilità si utilizza nell'esame degli olii e dei grassi commestibili e di uso farmaceutico. Da essa si può desumere se un olio o grasso è bene conservato, o bene depurato, oppure se è alterato per irrancidimento o non sufficientemente raffinato.

Gli olii di oliva, di arachide, di sesamo, di soia, di ricino, ed i grassi di cocco, di cacao, di bue, di cavallo, di maiale (anche benzoinato), nonchè il burro, freschi o bene conservati, hanno un numero di ossidabilità inferiore a 10; gli stessi, decisamente rancidi, forniscono un numero di ossidabilità superiore a 15; numeri intermedi indicano sospetto o inizio di alterazione. Gli olii di crocifere (colza, ravizzone e simili), di cotone, di fegato di merluzzo, forniscono numeri di ossidabilità elevati (superiori a 15) non solo quando sono irranciditi, ma anche quando non siano stati sufficientemente raffinati.

23. Seccatività degli olii.

Alcuni olii grassi, quando vengono esposti all'aria ne assorbono, più o meno rapidamente, l'ossigeno, si addensano e gradatamente disseccano, formando delle pellicole trasparenti ed elastiche, simili alla gomma elastica. Gli olii che posseggono tale proprietà diconsi *seccativi*. All'incontro altri olii, anche se esposti per molto tempo all'azione dell'aria, rimangono fluidi o solo addensano alquanto, e questi sono gli olii *non seccativi*. Infine vi sono gli olii *semiseccativi*, i quali si addensano e disseccano meno completamente e più lentamente degli olii seccativi propriamente detti.

L'apprezzamento del grado di seccatività di un olio si fa con una prova pratica (n. 1) oppure dalla quantità di ossigeno che l'olio può assorbire in un determinato tempo, secondo i metodi di Livache o di Bishop, che sono, fra i vari proposti all'uopo, i più comuni (n. 2 e 3).

1. Prova pratica. – Sopra una lastrina di vetro si spalma una piccola quantità dell'olio in esame, in modo da formarne uno straterello sottile uniforme, e si lascia la lastra, in posizione orizzontale, riparata dalla polvere, in un luogo bene illuminato, oppure la si colloca in una stufa riscaldata a 100°.

Se l'olio è seccativo, lo straterello a poco a poco ispessisce, indurisce e infine si trasforma in una pellicola trasparente elastica, che non presenta più alcuna untuosità al tatto.

Quanto più presto si raggiunge questo punto tanto meglio l'olio è seccativo.

2. Metodo di Livache. Bisogna innanzi tutto preparare del piombo precipitato, immergendo una lamina di zinco in una soluzione d'acetato di piombo al 10%, acidulata con acido nitrico, lavando poi successivamente con acqua, alcool ed etere il precipitato di piombo formatosi, e poi disseccandolo nel vuoto sull'acido solforico. Circa 1 gr. del piombo così ottenuto si dispone sopra un vetro da orologi e si pesa il tutto, indi si lascia cadere sul piombo, a goccia a goccia, circa 0.5 gr.

dell'olio da saggiare, avendo cura che le varie goccioline non vengano a riunirsi, e si ripesa. Il vetro col suo contenuto si espone all'aria in un ambiente ben aereato e illuminato ed a temperatura costante. Poscia, di tempo in tempo, si ripesa, sino a che il peso non aumenta più. L'aumento massimo di peso rappresenta la quantità di ossigeno assorbito dall'olio in esame durante il tempo decorso fra l'esposizione all'aria dell'olio stesso e l'ultima pesata.

3. Metodo Bishop. Bisogna innanzi tutto preparare del resinato di manganese puro, trattando quello commerciale con etere od etere di petrolio, filtrando, distillando il solvente, seccando il residuo a bagno maria, e polverizzandolo. Quindi si mescolano gr. 0.2 del resinato così ottenuto con gr. 10 dell'olio da saggiare, scaldando in bagno maria, sino a che tutto il resinato siasi sciolto. Intanto si pone in una capsula 1 gr. di silice precipitata ed una bacchettina di vetro per agitare e si tara il tutto; indi si fa cadere sulla silice, a goccia a goccia, gr. 1.02 dell'olio preparato nel modo anzidetto e si pesa il tutto. La massa si rimescola poi bene e si lascia esposta all'aria ad una temperatura di 17° a 25° per gli olii seccativi, o di 20°-30° per gli altri olii. Dopo 6 ore si ripesa e poi di 12 in 12 ore si pesa successivamente (rimescolando ogni volta la massa) sino a peso costante. Il massimo incremento di peso trovato, moltiplicato per 100, dà ciò che Bishop chiama il *Grado di ossidazione* dell'olio in prova.

Gli olii seccativi generalmente assorbono l'ossigeno con facilità ed in breve tempo, così che dopo 2 o 3 giorni di esposizione all'aria hanno assorbito una quantità di ossigeno molto vicina a quella massima che possono assorbire, anche restando all'aria per 8-10 giorni. Gli olii non seccativi invece nei primi giorni di esposizione all'aria non aumentano di peso e soltanto dopo 5-6 giorni cominciano ad assorbire una piccola quantità di ossigeno.

Secondo Livache, la quantità massima di ossigeno assorbita, per 100 gr. di olio di lino è di circa 14; per gli olii di noce, papavero, cotone, faggio, è di 8 a 5. Gli olii di oliva, arachide, sesamo, colza, assorbono soltanto 1 a 3% di ossigeno.

Secondo il metodo Bishop si ha un grado di ossidazione medio: per l'olio di lino di 17; per gli olii di canapa, papavero, noce di 13 a 15; per gli olii di cotone, sesamo, arachide, di 6 a 9.

24. Reazioni cromatiche.

Le varie sostanze grasse, ma più specialmente gli olii, danno colorazioni speciali (reazioni cromatiche) con vari reattivi, come acidi, alcali, sali vari. Alcune di queste reazioni servono a distinguere alcuni gruppi di olii, altre servono a caratterizzare qualche singolo olio, quando sono specifiche esclusivamente per quell'olio. Di queste ultime si tratta nella parte speciale, cioè nei paragrafi riguardanti gli olii cui dette reazioni si riferiscono (Vedi Olio di cotone, Olio di sesamo). Qui si descrivono soltanto alcune reazioni che sono le più generalmente usate

per distinguere vari gruppi di olii vegetali (per gli olii animali Vedi Olii di pesce).

1. Reazione di Heydenreich. In una capsula di porcellana a fondo piatto si versa circa 5 cm.^{3} di acido solforico purissimo di 66° B., e sopra di esso si lasciano cadere, per mezzo di una pipetta, 5 o 6 gocce dell'olio in esame. In breve, le gocce d'olio si diffondono alla superficie dell'acido, e nello spazio di circa tre minuti, esse formano uno strato sottilissimo sopra l'acido stesso. Bisogna osservare la colorazione che si produce durante questo tempo nella zona di contatto fra l'olio e l'acido.

Con gli olii di oliva, di arachide, di mandorle, non si ha cambiamento di colore sensibile, cioè l'olio rimane colorato in giallo chiaro o in giallo. Talvolta con l'olio di oliva si osserva una colorazione giallo-verdastra. Si noti però che con gli olii molto vecchi o rancidi si possono avere colorazioni tendenti all'aranciato o al bruno.

Con gli olii di semi semiseccativi si hanno colorazioni aranciate sino a brune.

Con gli olii seccativi si hanno colorazioni brune o nere e l'olio si rapprende in una pellicola spessa (Vedi anche i vari olii).

2. Reazione di Hauchecorne. Cm.^{3} 6 di olio si agitano fortemente, in un tubo da saggio, con cm.^{3} 2 di acido nitrico preparato con 3 vol. di acido nitrico purissimo di 40° B. ed 1 vol. di acqua. Si osserva la colorazione che prende l'olio agitato con l'acido per circa due minuti, e poi la colorazione dell'olio dopo di aver mantenuto il miscuglio per 20 minuti in un bagno di acqua bollente.

Gli olii di oliva, di mandorle, di nocciole, arachide, rimangono del loro colore naturale o sbiadiscono alquanto. L'olio di oliva talvolta assume tinta verdognola, specialmente a freddo. Se però i predetti olii sono rancidi, possono assumere colorazione aranciata.

Gli olii di sesamo, di cotone, di faggio, di lino, di noce, di colza, di senapa, ecc., si colorano in aranciato sino a rosso bruno.

3. Reazione di Brullè. In un tubo da saggio si versano 10 cm.^{3} di olio, gr. 0.1 di albumina d'uova secca, in polvere finissima, e 2 cm.^{3} di acido nitrico purissimo preparato come per la reazione di Hauchecorne. Si scalda poi cautamente il tutto in modo uniforme, fino a che l'acido comincia a bollire, ed allora si agita alquanto, seguitando a riscaldare sino a che l'albumina sia completamente sciolta, il che avviene in pochi secondi.

L'olio di oliva, durante l'ebollizione con l'acido e l'albumina, si scolora quasi del tutto, e dopo raffreddamento si presenta come un liquido più o meno torbido, di colore giallo paglierino che tale si mantiene a lungo; dopo 24 ore si rappiglia in una massa solida dello stesso colore. Similmente si comportano gli olii di arachide, di mandorle, di nocciuole.

Gli olii di altri semi si colorano invece in giallo carico (colza, sesamo), oppure in rosso aranciato sino a bruno (cotone, papavero, mais, faggio, lino, ecc.

4. Reazione di Bellier. In un cilindretto di vetro graduato, con tappo a smeriglio, si introducono 5 cm.^{3} di olio, o di grasso fuso e filtrato, poi 5 cm.^{3} di acido nitrico puro incoloro di D.=1.4 e 5 cm.^{3} di una soluzione satura a freddo di resorcina nel benzolo, e si agita il tutto per circa 10 secondi, osservando il colore che assume la miscela durante l'agitazione e subito dopo, cioè non oltre altri 10-15 secondi.

In luogo della soluzione benzolica di resorcina si può impiegare anche una soluzione eterea all'1 per mille di floroglucina (*Kreis*).

Gli olii di seme in genere, specialmente quelli di sesamo, cotone, papavero, lino, granoturco, soia, colza, dànno colorazioni variabili dal roseo al rosso, al violaceo, al bruno (con la florogucina più nettamente rosse).

La reazione di Bellier serve in particolar modo per scoprire gli olii vegetali di semi nei grassi animali (grasso di maiale), nell'olio di lardo, in quello di piedi ed anche nell'olio di oliva, poichè questi grassi ed olii animali e l'olio d'oliva non danno alcuna colorazione sensibile, almeno nello spazio di 5 a 20 secondi. Dopo questo tempo, tutti gli olii e grassi danno qualche colorazione.

Per apprezzare bene questa reazione ed in ispecie per distinguere gli olii e i grassi puri dalle miscele occorre una certa pratica, che si può acquistare provando ripetutamente il reattivo con olii e grassi di sicura origine.

È da notare poi che la reazione fallisce con olii che siano stati esposti a lungo alla luce o riscaldati all'aria.

I *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* prescrivono le reazioni di Heydenreich, di Hauchecorne e di Brullé sudescritte ai n. 1, 2, 3.

25. Saggio elaidinico.

È basato sulla trasformazione dell'oleina liquida nel suo isomero l'elaidina solida per azione dell'acido nitroso, ciò che non avviene con gli acidi linoleico, linolelico, ecc., caratteristici degli olii seccativi.

In un tubo da saggi si versano 10 gr. di olio e 5 cm.^{3} di acido nitrico di D.=1.40; si agita per 2 minuti, poi si aggiunge 1 gr. di mercurio che si fa sciogliere agitando di nuovo energicamente; indi si lascia il tutto in riposo a temp. non inferiore a 25°. Si osserva il tempo necessario all'indurimento della massa ed il grado di indurimento (1).

Con olio di oliva puro si ottiene una massa solida bianca o giallognola. Ugualmente si comportano gli olii di arachide, di mandorle,

(1) ARCHBULT: *Allen's Commercial organic analysis*, vol. II, pag. 39, Londra, 1910.

di lardo. Gli olii di piedi, di senapa, di colza e ravizzone, di sesamo, di cotone ed altri semiseccativi, e quelli di animali marini, dànno una massa più o meno semisolida o pastosa e colorata. Gli olii seccativi danno un prodotto liquido giallo-aranciato sino a bruno.

Questo saggio dà soltanto indicazioni qualitative ed è ormai poco adoperato. Esso è ancora prescritto dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

PARTE SPECIALE

Olii vegetali

Per olii vegetali si intendono quelle sostanze grasse che si estraggono dal regno vegetale e sono liquide alla temperatura ordinaria. Questi olii sono assai numerosi, ma quelli di uso più comune sono in numero relativamente limitato; fra questi sono da citarsi principalmente gli olii di oliva, di mandorle, di arachide, di colza, di cotone, di lino, di sesamo e di ricino, dei quali si tratta qui di seguito in particolare. Nella tabella XXXVIII a pag. 450 sono poi riportati i caratteri principali di questi olii e di vari altri olii vegetali più importanti.

OLIO DI ARACHIDE

Dai semi dell'Arachis hypogea. È giallo pallido; ha odore poco marcato, sapore gradevole.

Coi reattivi di Heydenreich, di Hauchecorne, di Brullé non dà colorazioni sensibili; soltanto col reattivo di Hauchecorne a freddo dà una colorazione rosea leggera.

Gli altri suoi caratteri fisici e chimici più importanti si troveranno raccolti più avanti, nella tabella XXXVIII.

Caratteristica dell'olio di arachide è il suo contenuto in acidi arachico e lignocerinico. La ricerca, ed eventualmente la determinazione, di questi acidi serve ad identificare l'olio di arachide ed a scoprirne la presenza (approssimativamente anche la quantità) nei miscugli con altri olii.

1. Ricerca e determinazione degli acidi arachico e lignocerinico. – A questo scopo il metodo più conveniente è quello di Tortelli e

Ruggeri (V. oltre, n. 1), fondato sullo stesso principio dell'antico metodo di Renard, come lo sono del resto anche vari altri metodi.

Per ricerche preliminari e più rapide si possono tuttavia seguire anche gli altri due metodi descritti in seguito (1).

1. Metodo Tortelli e Ruggeri. Si saponificano gr. 20 di olio e si separano gli acidi grassi, dai quali poi si ricavano gli acidi solidi col processo dei sali di piombo, operando esattamente come è descritto nei metodi generali al n. 19, pag. 416 (metodo Tortelli e Ruggeri (2). Gli acidi grassi solidi, così ottenuti, vengono raccolti in adatto matraccio, indi si addizionano di 100 cm.^{3} d'alcool di 90° e a'una goccia di acido cloridrico diluito (circa normale); si chiude il matraccio con un tappo attraversato da un termometro, il quale resti immerso nell'alcool, poi si scalda su bagno maria, agitando dolcemente, sino a che siasi ottenuta una soluzione limpida, badando di non scaldare oltre i 60°; dopo di che si lascia raffreddare il liquido. Quando la temperatura è convenientemente discesa, incominciano a formarsi degli aghetti esilissimi argentei, che si raccolgono rapidamente a guisa di cespugli (acido lignocerinico), accanto ai quali vanno crescendo in gran numero delle foglioline lucenti madreperlacee (acido arachico). Operando con acidi grassi provenienti da puro olio di arachide, la temperatura alla quale cominciano a formarsi dei cristalli, nella soluzione alcoolica degli acidi grassi che va raffreddandosi, è di 35°-38°. Il punto di fusione del miscuglio degli acidi ottenuti in questa prima cristallizzazione è generalmente di 71°-73°.

Nessun altro olio, in tali condizioni, dà un precipitato cristallino, nemmeno quando la soluzione alcoolica dei suoi acidi solidi (sempre fatta nelle condizioni suddette) siasi raffreddata alla temperatura ordinaria di circa 15°. Soltanto l'olio di cotone e qualche olio di olivo della Tunisia, danno, nelle stesse condizioni, un precipitato, ma molto diverso da quello dovuto agli acidi arachico e lignocerinico, poichè esso è amorfo, granuloso, in masse mammellonari perfettamente opache, fusibili a temperatura inferiore a 70°; inoltre tale precipitato non si forma più in una seconda cristallizzazione.

Volendo dosare esattamente la *quantità* di acidi arachico e lignocerinico, bisogna raccogliere i cristalli formatisi in seno alla soluzione

(1) Fra vari altri metodi suggeriti per la ricerca dell'olio di arachide si può citare anche quello di Blarez modificato da Torrini (*Ann. Lab. chim. Centrale Gabelle*, vol. VI, pag. 513).

(2) Secondo Guarnieri, si può abbreviare la preparazione dei sali di piombo saponificando l'olio con una soluzione conc. di idrato potassico in glicerina e precipitando poi il sapone piombico con una soluzione d'acetato di piombo in glicerina (*Staz. sper. agr. it.*, 1909, pag. 408) — Secondo Biazzo e Vigdorcik si sbatte la soluzione eterea degli acidi grassi totali con una soluzione acquosa al 30% di acetato neutro di piombo, per cui si formano i saponi piombici degli acidi liquidi che rimangono sciolti nell'etere e i saponi piombici degli acidi solidi che si separano allo stato insolubile; questi ultimi vengono poi decomposti con acido cloridrico e sugli acidi grassi solidi ricavatine si procede come è sopra indicato (*Ann. di chim. appl.*, 1916, vol. VI, pag. 179).

alcoolica degli acidi grassi solidi, nel modo anzidetto, lavarli con 30 cm.^{3} di alcool di 90°, per tre volte di seguito, usando 10 cm.^{3} di alcool ogni volta, poi ancora lavarli bene con alcool di 70°; indi bisogna ridiscioglierli in 100 cm.^{3} di alcool di 90° (o in un volume minore, se sono in piccola quantità) e ripetere la cristallizzazione nel modo predetto. I cristalli ottenuti nella seconda cristallizzazione si raccolgono su filtro, si lavano con 20 cm.^{3} di alcool di 90° in due volte, poi con alcool di 70°, sino a che questo non sciolga più nulla; indi si sciolgono in poco alcool assoluto bollente, raccogliendo la soluzione in una capsula tarata; si evapora il solvente, si secca a 100° il residuo per un'ora circa e si pesa (1). Al peso trovato si deve aggiungere il peso degli acidi arachico e lignocerinico rimasti sciolti nell'alcool di 90° impiegato per le varie cristallizzazioni e lavatura sudescritte, adottando i coefficienti di solubilità seguenti (Tortelli e Ruggeri):

PESO degli acidi ottenuti Gr.	Quantità sciolta da 100 cm.^{3} di alcool di 90° alla temperatura di		
	15°	17°.5	20°
1.00 o più	0.071	0.081	0.091
0.70	0.068	0.078	0.089
0.50	0.064	0.075	0.084
0.25	0.052	0.060	0.067
0.05 o meno	0.031	0.040	0.045

L'olio di arachide contiene, in media, il 4.80% di acidi arachico e lignocerinico insieme; per ciò, dalla quantità di questi acidi, trovata col metodo sudescritto, si può desumere se un olio di arachide è puro o no. Inoltre dalla presenza e dalla quantità di detti acidi si può caratterizzare e dosare l'olio di arachide nei miscugli con l'olio di oliva o con altri olii. In questi miscugli, la cristallizzazione degli acidi arachico e lignocerinico, dalla soluzione alcoolica degli acidi grassi solidi, comincia a temperature tanto più basse quanto minore è la quantità d'olio di arachide presente nel miscuglio.

Dalla temperatura, alla quale cominciano a formarsi i primi cristalli, si può, con qualche approssimazione, dedurre anche il contenuto del miscuglio in olio di arachide, secondo la tabella seguente:

Temperatura a cui la precipitazione comincia	35–38	31–33	28–30	25–26	22–24	20–22	18–20	16–17
Quantità d'olio di arachide presente nel miscuglio	100 %	60%	50%	40%	30%	20%	10%	5%

Ma più esattamente, si può calcolare la quantità di olio di arachide presente in un miscuglio, dalla determinazione quantitativa degli acidi arachico e lignocerinico, sapendo

(1) Il miscuglio di acidi arachico e lignocerinico così ottenuto deve fondere a 74°-75°.5.

che, come si è detto, quest'olio ne contiene il 4.80%. Per mezzo di questa ricerca si può scoprire l'olio di arachide nei miscugli con altri olii, anche se vi sia contenuto nella proporzione di circa il 5%.

Il metodo suindicato, limitato alla ricerca qualitativa, è conforme a quello prescritto dai *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

2. Metodo di Bellier (modificato) (1). In un matraccino conico da 100 cm.^{3} circa si introduce, per mezzo di una pipetta, 1 cm.^{3} dell'olio in esame e poi 5 cm.^{3} (esatti) di soluzione alcoolica di potassa caustica all'8% circa (idrato potassico puro gr. 85 sciolti in 80 cm.^{3} di acqua e portato il volume ad 1 litro con alcool di 90°); si chiude il matraccio con un tappo portante un tubo di vetro lungo 80 cm. (per evitare perdite di alcool) e si scalda su bagno maria bollente, agitando costantemente, sino a saponificazione completa (4-5 minuti). Poi si raffredda sino a circa 25°; si aggiungono cm.^{3} 1.5 (esatti) di acido acetico diluito in modo che questi 1.5 cm.^{3} neutralizzino esattamente i 5 cm.^{3} della soluzione alcoolica di idrato potassico suindicata (2), inoltre 3 goccie (non più) di acido acetico glaciale e poi 50 cm.^{3} di alcool di 70°, e si agita. Se il liquido diventa torbido (il che accade ordinariamente quando è presente olio di arachide in quantità notevole), si scalda dolcemente sino a che la torbidezza sparisce; poi si chiude il matraccino con un tappo attraversato da termometro il cui bulbo rimanga immerso nel liquido, e si raffredda in bagno d'acqua, agitando, in modo che il liquido assuma esattamente la temperatura di 16°, alla quale devesi mantenere, sempre agitando dolcemente, per 5 minuti.

Se, trascorso questo tempo, il liquido si mantiene limpido, si abbassa la temperatura a 15°.5 e si attende ancora altri 5 minuti. Se nemmeno in queste condizioni si produce intorbidamento, l'olio in esame non contiene olio di arachide o soltanto ne può contenere una quantità inferiore al 5%. La comparsa di un intorbidamento alla temperatura di 15°.5 indica la presenza d'olio di arachide (circa 5%). Per dosi più elevate di quest'olio l'intorbidamento si manifesta assai forte anche a 16°. Con l'olio di arachide puro il liquido comincia ad intorbidarsi alla temperatura di 40° circa.

Tenendo conto della temperatura alla quale la soluzione alcoolica degli acidi grassi, ottenuta nel modo sudescritto, comincia ad intorbidarsi, si può anche approssimativamente desumere la quantità di olio di arachide presente in miscugli con olio di oliva, servendosi della seguente tabella:

---

(1) Le modificazioni al metodo originario di Bellier (*Ann. de Chim. analyt.*, 1899, 4) sono dovute principalmente a Mansfeld (*Z. Unt. Nahr. Genussm.*, 1905, XVII, pag. 57), ad Adler (*Ibidem*, 1912, XXIII, pag. 676), a Luers (*Ibidem*, 1912, XXIV pag. 683), a Evers, (*Analyst*, 1912, pag. 487).

(2) Si ottiene diluendo un volume di acido acetico glaciale con 2 vol. di acqua, indi controllando con la soluzione alcoolica di potassa caustica e portando esattamente alla diluizione voluta.

	Temp. di intorbidamento
Olio di oliva puro	11.5–14.5
» + 5% olio di arachide	16–17
» + 10 » »	19–20
» + 20 » »	25–26
» + 30 » »	29–30
» + 40 » »	31–32
» + 50 » »	33–34
» + 60 » »	35–36
» + 70 » »	36–37
» + 80 » »	38
» + 90 » »	39
Olio di arachide puro	40

3. Metodo di Fachini e Dorta (1). È fondato sulla insolubilità nell'acetone dei sali potassici degli acidi grassi solidi.

10 gr. di acidi grassi ricavati dall'olio in esame nel modo solito, vengono sciolti in 90 cm.^{3} di acetone puro, all'ebollizione; alla soluzione, ancor bollente, si aggiungono 10 cm.^{3} di soluzione acquosa normale di potassa caustica, e si lascia raffreddare il tutto sino a circa 15°. Indi si raccoglie su filtro asciutto il precipitato formatosi, lo si libera dal liquido per aspirazione con una pompa, lo si lava con piccole porzioni di acetone puro e poi lo si decompone con un acido diluito per mettere in libertà gli acidi grassi, i quali vengono sciolti in etere di petrolio. Si filtra e si evapora la soluzione petrolica, e in fine si ricerca l'acido arachico e lignocerinico, mediante cristallizzazione dell'alcool di 90° nel modo indicato al metodo Tortelli-Ruggeri.

2. Ricerca delle sofisticazioni. – L'olio di arachide del commercio può trovarsi sofisticato, o impuro, per olii di sesamo, di cotone, di colza, di papavero o di altri semi. Gli olii di sesamo e di cotone si scoprono rispettivamente con le reazioni di Villavecchia-Fabris e di Halphen (Vedi Olio di sesamo e Olio di cotone); l'olio di colza con la reazione di Tortelli-Fortini e da un abbassamento del num. di saponificazione (Vedi Olio di colza); gli olii di papavero e di altri semi in genere con le reazioni cromatiche di Heydenreich, di Hauchecorne, di Brullé e da un abbassamento nel contenuto in acidi arachico e lignocerinico.

***

L'*Olio di arachide commestibile*, fresco, deve contenere soltanto tracce di acidi liberi. Gli olii vecchi e quelli per uso industriale (da fabbrica) sono più o meno acidi: spesso contengono intorno al 20% di acidi liberi (calcolati come acido oleico), e non di raro anche quantità maggiori.

(1) *Rend. Soc. chim. ital.*, 1910, pag. 248 e 1912, pag. 51; *Chem. Zeit.*, 1914, pag. 18.

Si trova in commercio anche la *Margarina di arachide*, prodotto della pressione a freddo dell'olio (punto di fusione 22°-25°, num. di iodio 79-80), nonchè le *Paste di arachide*, prodotti della depurazione con soda degli olii rancidi, costituiti di sapone sodico, olio neutro e impurezze varie, e gli *Olii di arachide n. 2*, ottenuti neutralizzando con un acido le paste o i residui di depurazione all'ammoniaca. Il valore commerciale delle paste e degli olii n. 2 dipende dal contenuto in sostanza grassa totale (Vedi Parte generale pag. 393) che ordinariamente si aggira intorno al 60%.

OLIO DI COLZA E DI ALTRE CROCIFERE

Gli olii di crocifere più comuni sono quelli di colza; di ravizzone; meno comuni sono quelli di jambo, di rapa, di senapa (bianca e nera), di rafano, di rafanistro, di crescione. Tutti hanno caratteri e proprietà molto simili.

L'olio di colza e quello di ravizzone (dai semi della Brassica campestris e della B. napus Linn.) che sono i più usati, hanno colore giallo, talvolta tendente al bruniccio; odore più o meno marcato, speciale, sapore leggermente acre. Quelli bene raffinati per uso commestibile sono giallo-chiari, inodori, quasi insipidi. Sono insolubili, o quasi, nell'acido acetico glaciale bollente. I loro caratteri sono riportati più avanti nella tabella XXXVIII.

Col reattivo di Heydenreich danno colorazione aranciata con strie brune assai evidenti, specialmente se si muove lentamente la capsula in cui si fa il saggio. Coi reattivi di Hauchecorne e di Brullé danno colo razione aranciata più o meno carica.

Caratteristica degli olii di colza e ravizzone, come di quelli delle altre crocifere sunominate, è il loro basso numero di saponificazione (Vedi tabella XXXVIII) ed il loro contenuto in acido erucico. Mediante la determinazione del num. di saponificazione ed essenzialmente mediante alcuni saggi sugli acidi grassi si identificano questi olii e se ne scopre la presenza nelle mescolanze con altri olii. Tali saggi si fanno col metodo qui sotto descritto (1).

1. Saggi Tortelli-Fortini sugli acidi grassi. – Questi saggi comprendono le determinazioni del punto di fusione e del numero del iodio degli acidi grassi solidi, e la temperatura critica di solubilità del sapone sodico degli acidi liquidi, caratteri specialmente influenzati dalla presenza dell'acido erucico. Si deve procedere innanzi tutto alla preparazione degli acidi grassi solidi e di quelli liquidi (vedi *a*), sui quali si fanno poi le determinazioni indicate (vedi *b* e *c*).

(1) Si può seguire anche il metodo di Holde e Marcusson (*Zeitschr. ang. Chem.*, 1910, pag. 1260) fondato sulla solubilità dell'acido erucico nell'alcool a bassa temperatura, o quello di Biazzo e Vigdorcik (*Ann. di Chim. appl.*, 1916, vol. VI, pag. 185) fondato sulla trasformazione dell'acido erucico in acido beenico, mediante idrogenazione catalitica.

a) *Preparazione degli acidi grassi solidi e liquidi.* Gr. 20 di olio si saponificano con potassa alcoolica e poi si trasforma il sapone potassico in sapone di piombo secondo il metodo Tortelli-Ruggeri (Vedi Metodi generali al n. 19, 1). Il sapone di piombo, asciugato con carta bibula, si riprende con 80 cm.^{3} di etere, si agita bene, si scalda per 20-30 minuti, con refrigerante a riflusso, agitando di tanto in tanto, poi si raffredda il tutto in bagno d'acqua a 15° per 1 ora. In seguito si decanta il liquido etereo attraverso un filtro, in un imbuto separatore, avendo cura di far cadere nel filtro la minor quantità possibile di residuo solido. Quest'ultimo si riprende con altri 40 cm.^{3} di etere e si riscalda di nuovo per 20 minuti con refrigerante a riflusso, poi si raffredda a 15° per 1 ora. Trascorso questo tempo, si filtra e si raccoglie tutto il residuo insolubile nello stesso filtro adoperato precedentemente, lasciando scolare l'etere nello stesso imbuto separatore insieme al liquido etereo precedente. Si lava poi matraccio e residuo insolubile con altri 40 cm.^{3} di etere. Il sapone piombico insolubile nell'etere, così ottenuto e lavato, si fa cadere in altro imbuto separatore forando il filtro ed aiutandosi con una spruzzetta ad etere di cui se ne impiegano 100 cm^3.

Si hanno così, nei due imbuti separatori, due diverse porzioni: in uno è contenuta la soluzione eterea dei saponi di piombo solubili in etere, nell'altro i saponi insolubili sospesi in etere. In entrambi questi imbuti si versano 150 cm.^{3} di acido cloridrico al 20%, si agita fortemente, poi si lascia in riposo sino a che lo strato etereo siasi bene separato; indi si fa scolare il liquido acquoso sottostante insieme al cloruro di piombo formatosi. Lo stesso trattamento viene ripetuto una seconda volta con altri 100 cm.^{3} di acido cloridrico ed occorrendo anche una terza volta. Dopo di che si lavano le due soluzioni eteree con 100-150 cm.^{3} di acqua per due volte successive, avendo cura di non agitare troppo fortemente, ed infine si filtrano le soluzioni eteree stesse, per filtri a pieghe, in due capsule di vetro, ove si fa evaporare il solvente alla più bassa temperatura possibile. In una capsula rimangono in tal modo gli acidi solidi (provenienti dal sale di piombo insolubile in etere), nell'altra gli acidi liquidi dell'olio in esame.

b) *Saggi sopra gli acidi solidi.* Se ne determina il *punto di fusione* con un tubetto a bolla (Vedi Parte generale pag. 397), ritenendo come punto di fusione la temperatura alla quale la sostanza cade nella parte inferiore della bolla; ed il *num. di iodio* (metodo Hübl, V. pag. 407).

Gli acidi grassi solidi dell'olio di colza puro fondono a 41°-42° ed hanno un numero di iodio di 62; quelli di altri olii di semi e dell'olio di oliva fondono a temperature più elevate ed hanno num. di iodio assai inferiore (Vedi oltre).

c) *Saggi sopra gli acidi liquidi.* Se ne prepara il sapone sodico e di questo si determina la *temperatura critica di solubilità nell'alcool.* Per ciò si sciolgono gli acidi liquidi in 40 cm.^{3} di alcool assoluto, si scalda moderatamente, si aggiunge una soluzione satura di carbonato sodico in leggero eccesso, si evapora quasi a secco, e si finisce di essiccare nel vuoto su acido solforico. Indi si polverizza il residuo secco e lo si purifica dall'eccesso di carbonato sodico frammistovi trattandolo per tre volte con 50, 40 e 30 cm.^{3}, successivamente, di alcool assoluto, a bagno maria sino all'ebollizione e filtrando per filtro a caldo. Dai filtrati (riuniti) si separa per raffreddamento il sapone sodico sotto forma di una massa caseosa bianca o paglierina che si filtra alla pompa e poi si secca nel vuoto su acido solforico. Infine si pesano gr. 0.5 del sapone sodico perfettamente secco e polverizzato, si introducono in un grosso tubo da saggi, vi si aggiungono 20 cm.^{3} di alcool assoluto, si sospende il tubo in un matraccio pieno d'acqua e nel tubo si introduce un termometro in modo che il bulbo di questo trovisi nel centro del liquido.

Poi si scalda sino ad ottenere una soluzione limpida, nel mentre si va agitando col termometro; dopo di che si lascia raffreddare il tutto spontaneamente.

A un certo punto appariscono, in seno alla soluzione alcoolica contenuta nel tubo da saggi, dei minuti cristallini, da prima poco appariscenti, ma che in breve diventano sempre più visibili e copiosi e invadono tutta la massa del liquido. All'istante in cui si vedono i primi cristallini si nota la temperatura, la quale è da ritenersi come temperatura critica caratteristica del saggio.

Quando la cristallizzazione è bene avviata, la colonna termometrica rimane per qualche tempo stazionaria o almeno si va abbassando con molto maggiore lentezza che precedentemente.

Il sapone sodico degli acidi grassi liquidi dell'olio di colza ha una temperatura critica di solubilità in alcool di 50°-45°; per altri olii di semi e per l'olio di oliva tale temperatura è più bassa (Vedi oltre).

Inoltre il sapone sodico dell'olio di oliva e di vari olii di semi si separa subito di aspetto caseoso, fioccoso e glutinoso; quello dell'olio di colza è invece, almeno sul principio, nettamente cristallino.

Dal punto di fusione e dal num. di iodio degli acidi grassi solidi e dalla temperatura critica di solubilità del sapone sodico degli acidi liquidi si può riconoscere, e approssimativamente anche dosare, l'olio di colza (o ravizzone) nei miscugli con altri olii, tenendo presente i dati seguenti di Tortelli e Fortini:

OLII	Punto di fusione degli acidi solidi	Num. di iodio degli acidi solidi	Temp. critica di solubilità del sapone sodico degli acidi liquidi
	centigradi		centigradi
Olio di colza	41–42	62	50–45
Olio di oliva	58–59	7.8	24–20
Olio di colza 50 » oliva 50	47–48	32	40–35
Olio di colza 30 » oliva 70	48–49	28	35–30
Olio di colza 20 » oliva 80	50–51	22	35–30
Olio di colza 10 » oliva 90	54–55	12.8	34–30
Olio di sesamo	55–56	9.2	20–18
Olio di arachide	57–58	13	22–18
Olio di cotone	57–58	19	16–14

2. Ricerca delle sofisticazioni. – L'olio di colza o di ravizzone può trovarsi misto all'olio di oliva (Vedi Olio di olive), oppure venire sofisticato, a sua volta, con altri olii di semi (lino, papavero, camelina, canapa, ecc.), e specialmente con olii di pesce o di altri animali marini e con olii minerali.

Le determinazioni dei vari caratteri (specialmente num. di saponificazione, num. di iodio, grado termico) e i saggi per l'acido erucico col metodo sudescritto di Tortelli e Fortini dimostrano facilmente se l'olio è puro o no. Gli olii di semi in genere e quelli animali ne innalzano il num. di saponificazione; gli olii di lino, canapa, papavero ne innalzano anche il num. di iodio ed il grado termico. Gli olii di pesce e di altri animali marini si scoprono poi mediante la prova degli octobromocomposti e la reazione di Tortelli-Jaffe (Vedi Olii di pesce). Gli olii minerali mediante la ricerca delle sostanze insaponificabili.

***

L'*Olio di colza per uso commestibile* deve essere poco colorato, inodoro, quasi insipido e neutro o quasi. Quello *per illuminazione* (secondo i Capitolati speciali tecnici delle Ferrovie dello Stato), può essere puro od anche miscelato con olii di ravizzone, arachide, oliva, ma non adulterato con olii animali, minerali o di resina; deve essere fluido e perfettamente trasparente; non deve contenere parti mucillaginose o materie in sospensione, nè dar luogo al benchè minimo deposito, che ne alteri la qualità, e col tempo non dovrà subire alterazioni dannose; non deve avere acidità superiore a 1.5% espressa in acido solforico monoidrato; non deve congelare prima di 5° C. Abbruciando per 8 ore nella lampada a ciambella in uso per illuminazione dei treni con lucignoli insegati delle dimensioni di mm. 30×18, deve dare il seguente rendimento luminoso: potere luminoso medio durante le 8 ore di accensione non minore di 1.9 unità Hefner; potere lu-

minoso al termine dell'ottava ora non minore di 1.7 unità Hefner; consumo medio orario durante le 8 ore non maggiore di gr. 15. Deve bruciare con fiamma chiara e assai poco fuligginosa; non deve formare depositi carboniosi agli angoli del lucignolo.

L'*Olio di colza da untura* (secondo gli stessi Capitolati), puro o miscelato, ma non adulterato, come quello per illuminazione, non deve col tempo subire alterazioni dannose; deve avere acidità (in acido solforico monoidrato) non superiore a 1%; non deve congelare a temperatura superiore a — 5° C.

OLIO DI COTONE

Dai semi del genere Gossypium. È giallo o giallo dorato, e, se non è bene raffinato, anche giallo leggermente rossastro; ha odore e sapore poco marcati, ma abbastanza caratteristici. Gli altri caratteri fisici e chimici sono indicati nella tabella XXXVIII.

Col reattivo di Heydenreich si colora in aranciato carico. Coi reattivi di Hauchecorne e di Brullé assume colorazione rosso-bruna.

L'olio di cotone dà poi alcune reazioni caratteristiche che sono da eseguirsi specialmente coi metodi seguenti:

1. Reazione di Milliau mod. da Armani (1). – 10 gr. di olio si saponificano nel solito modo. Il sapone si scioglie in acqua e la soluzione si versa in un imbuto separatore, ove si addiziona di 100 cm.^{3} di etere e poi si sbatte con 30 cm.^{3} di acido cloridrico al 10%. Dopo riposo, si separa lo strato acquoso acido, si lava la soluzione eterea degli acidi grassi sbattendola più volte con acqua, sino a che questa non abbia più reazione acida; indi si evapora l'etere. Gli acidi grassi così ottenuti si sciolgono in 15 cm.^{3} di alcool di 90° purissimo (2), vi si aggiunge 1-2 cm.^{3} di soluzione alcoolica di nitrato d'argento e si scalda in bagno d'acqua a 80°-90°.

---

(1) L'impiego di un reattivo a base di nitrato di argento per la ricerca dell'olio di cotone fu proposto in origine da E. Bechi. Secondo una comunicazione all'Accademia dei Georgofili di Firenze, nel 1886, il *Reattivo di Bechi* consiste in due soluzioni: 1ª nitrato di argento gr. 1, alcool cm.^{3} 200, etere cm.^{3} 40, acidulata leggermente con acido nitrico; 2ª alcool amilico cm.^{3} 100, olio di colza cm.^{3} 15; e si usa nel modo seguente: a 10 cm.^{3} dell'olio in esame si aggiunge 1 cm.^{3} della soluzione 1ª e 10 cm.^{3} della soluzione 2ª, poi si scalda bagnomaria per ¼ d'ora: in presenza d'olio di cotone il liquido si colora in bruno.

Questo reattivo fu poi studiato da una Commissione scientifica nominata dal Ministero delle Finanze per esaminare la questione del *Metodo atto a scoprire l'olio di cotone nelle miscele*, la quale stabilì la composizione precisa del reattivo ed il modo di usarlo (opuscolo pubblicato da Tip. Eredi Botta, Roma, 1887).

In seguito, Milliau propose di fare la reazione col semplice nitrato di argento sugliaci di grassi ed i metodi qui descritti sono appunto modificazioni del processo di Milliau, ormai riconosciute come più pratiche e sensibili, tanto del metodo di Bechi che di quello originale del Milliau.

(2) Per questa, come in generale, per tutte le reazioni col nitrato di argento, bisogna adoperare alcool molto puro, che non imbrunisca affatto scaldandolo a lungo col nitrato d'argento. Si può purificare l'alcool assoluto del commercio secondo le indicazioni di Tortelli e Ruggeri. Ad un litro di alcool si aggiunge 3 cm.^{3} di soluzione di nitrato argentico al 5%; poi si scalda per un'ora con refrigerante a riflusso, e quindi si distilla. Il distillato si addiziona di permanganato potassico sino a color rosso persistente; si lascia a sè per 24 ore, agitando di tempo in tempo, poi si filtra; al filtrato si aggiunge 2 gr. di potassa caustica pura, si scalda per un'ora con refrigerante a riflusso, infine si distilla, e il distillato si porta al grado voluto con acqua distillata.

Con l'olio di cotone puro si ha una colorazione bruna intensa quasi subito, e poi anche un precipitato nero. Con i miscugli di olii o grassi contenenti olio di cotone si ha una colorazione bruno-violacea che dopo pochi minuti di riscaldamento diventa bruna intensa, formandosi pure talvolta un precipitato nero. Anche con miscugli contenenti 1% di olio di cotone si osserva una colorazione bruna debole dopo 5-10 minuti di riscaldamento, mentre con olii e con grassi non contenenti olio di cotone, non si ottiene mai colorazione sensibile.

2. Reazione di Milliau mod. da Tortelli e Ruggeri. – Da gr. 20 di olio si ricavano gli acidi grassi liquidi col metodo dei sali di piombo di Tortelli-Ruggeri (Vedi Metodi generali al n. 19, 1). 5 cm.^{3} degli acidi liquidi si versano in un tubo da saggi, si sciolgono in 10 cm.^{3} di alcool di 90° purissimo, vi si aggiunge un cm.^{3} di soluzione acquosa di nitrato argentico al 5%, si rimescola bene il tutto e poi si mette a scaldare in un bagno d'acqua a 70°-80°.

Con l'olio di cotone puro il liquido assume quasi subito una colorazione rossigna, che in breve passa al rosso-bruno, poi si intorbida e, per trasparenza, appare colorato in azzurro violaceo; il che avviene dopo 5-10 minuti di riscaldamento. Con gli olii o i grassi affatto privi d'olio di cotone non si osserva alcuna colorazione nemmeno dopo mezz'ora di riscaldamento. Coi miscugli contenenti olio di cotone, anche nella proporzione dell'1%, si ha in breve colorazione bruno cupa.

3. Reazione di Halphen. – Secondo le precise prescrizioni dell'autore (1), il saggio si eseguisce nel modo seguente: In un tubo da saggi si versa 1 cm.^{3} dell'olio in esame e 2 cm.^{3} di reattivo preparato sciogliendo gr. 1 di zolfo raffinato polverizzato in 100 cm.^{3} di solfuro di carbonio e diluendo poi con 100 cm.^{3} di alcool amilico. Si immerge il tubo per due terzi in un bagno di acqua salata e si scalda all'ebollizione che si mantiene per 1 ora; indi si aggiungono altri 2 cm.^{3} di reattivo si scalda ancora per 30-40 minuti. In presenza d'olio di cotone si manifesta, più o meno presto, una colorazione rossa, rosea o aranciata-rosea, secondo la quantità d'olio di cotone presente (sino a circa 1 % al minimo).

L'acqua impedisce la reazione, perciò occorre usare un tubo da saggi bene asciutto e deacquificare reattivi ed olio (quest'ultimo si filtri per doppio filtro secco).

Con alcuni olii di cotone che hanno subito trattamenti speciali, invece di una colorazione rossa decisa si manifesta una tinta bruna a fondo aranciato, che si vede bene guardando dall'alto in basso il tubo posto sopra un fondo bianco.

Con gli olii di oliva verdi o verdognoli, contenenti poco olio di cotone, la reazione è incerta; in questi casi è bene decolorare preventivamente l'olio riscaldandolo a circa 50° con nero animale e filtrando alla stessa temperatura.

(1) G. Halphen: *Huiles et Graisses végétales comestibles* (Paris, 1912), pag. 340.

4. Reazione di Halphen mod. da Gastaldi. – In un tubo da saggi si versano 5 cm.^{3} dell'olio in esame, 1 goccia di piridina e 4 cm.^{3} di una soluzione di zolfo nel solfuro di carbonio all'1%. Si scalda in bagno d'acqua semplice bollente per ½ a 1 ora circa. In presenza d'olio di cotone si manifesta una colorazione rossa, rosea o giallo-rosea, secondo la quantità d'olio di cotone presente, come col reattivo di Halphen, ma assai più netta ed intensa, e visibile anche con 0.5% di olio di cotone.

A proposito delle suindicate reazioni, è da tener presente che quelle di Halphen e Halphen-Gastaldi falliscono con gli olii di cotone che siano stati riscaldati ad oltre 200° oppure trattati a lungo con anidride solforosa o col cloro; la reazione col nitrato d'argento sugli acidi grassi liquidi (Tortelli-Ruggeri) avviene ancora, ma attenuata, con olii riscaldati per 10-20 minuti sino a 250°. Praticamente però questo fatto non ha gran valore, perchè l'olio di cotone sottoposto ai predetti trattamenti non è più bene utilizzabile, almeno per mescolarlo all'olio di oliva commestibile.

Inoltre è da notare che gli olii di kapok e di baobab danno le stesse reazioni dell'olio di cotone, tanto col nitrato d'argento che col reattivo di Halphen, anzi le danno molto più intense (col nitrato d'argento la reazione avviene anche a freddo e col reattivo di Halphen l'1% d'olio di kapok misto con altro olio dà presso a poco la stessa colorazione dell'olio di cotone puro). Secondo MILLIAU (1), si può distinguere l'olio di kapok da quello di cotone mediante l'azione del nitrato di argento sugli acidi grassi a freddo; ma in realtà anche gli acidi grassi dell'olio di cotone riducono lentamente a freddo il nitrato d'argento, e, quando si tratta di mescolanze, la reazione può esser dovuta tanto a poco olio di kapok come a molto olio di cotone. Per un giudizio meno incerto occorre il sussidio di altri dati: per es., trattandosi di miscele con olio di oliva o di arachide, col sussidio del num. di iodio o di altre costanti che possano dimostrare se l'olio estraneo è molto o poco. Così, un olio di arachide che dia la reazione di Halphen netta ed intensa come quella di un olio di cotone puro, ma abbia un num. di iodio e un contenuto in acidi arachico e lignocerinico normali, non potrà certamente contenere una quantità d'olio di cotone capace di dar una reazione cromatica tanto intensa; dunque esso sarà più probabilmente impuro per poco olio di kapok anzichè sofisticato con molto olio di cotone.

* * *

L'*Olio di cotone commestibile* deve essere poco colorato, non deve avere odore o sapore sgradevoli nè essere acido.

I *Residui della raffinazione dell'olio di cotone* (*Soapstock*), che sono pastosi, giallo-bruni sino a quasi neri, si valutano in base al contenuto in sostanza grassa totale (base 50%), per la determinazione della quale Vedi Parte generale al n. 1, *A-C*, pag. 393).

La *Margarina* o *Stearina di cotone* è la parte solida che si separa col raffreddamento dall'olio e da questo si ricava per pressione a 10°-11°; ha la consistenza del burro (fonde fra 16° e 32°), colore bianco o gialliccio; dà le stesse reazioni cromatiche dell'olio di cotone. Peso specifico a 100° = 0.864-0.868; num. di saponificazione 194-195; num. di iodio 95-96. Il suo valore dipende dal titolo (punto di solidificazione degli acidi grassi: Vedi Sevo) e dal contenuto in sostanza grassa totale (Vedi Parte generale al n. 1, *A-C*, pag. 393).

(1) *Ann. de chim. analyt.*, 1905, pag. 9.

OLIO DI LINO

L'olio di lino (dai semi di Linum usitatissimum), ordinario o crudo, (per l'Olio di lino cotto Vedi cap. seguente: Prodotti industriali della lavorazione delle materie grasse) è giallo sino a giallo bruno; ha odore speciale, sapore poco gradevole. I suoi caratteri fisici e chimici sono riportati più avanti nella tabella XXXVIII. Contiene una certa quantità di sostanze insaponificabili (1-1.5%).

Col reattivo di Heydenreich si colora in aranciato cupo con strie brune, ed in breve si rappiglia in una pellicola nera catramosa. Coi reattivi di Hauchecorne e di Brullé si colora in rosso bruno intenso.

L'olio di lino dà inoltre una reazione speciale, fondata sul composto esabromurato che l'acido linolenico contenutovi forma col bromo, ed è la seguente.

Reazione degli esabromocomposti. – Questa reazione si può fare secondo due metodi:

1. Metodo di Halphen. 5 cm.^{3} di olio si sbattono energicamente per alcuni minuti, in un cilindro di vetro a tappo smerigliato, con 100 cm.^{3} di una miscela di acido acetico glaciale vol. 28, nitrobenzolo vol. 4 e bromo vol. 1 (*Reattivo bromico di Halphen*): dopo riposo si deposita un precipitato giallo costituito da composti esabromurati dell'acido linolenico. Questo precipitato è solubile nel benzolo bollente e fonde a 175°-180° senza decomporsi (differenza col precipitato simile che danno gli olii di animali marini (V. Olii di pesce e di altri animali marini).

2. Metodo di Hehner e Mitchell. Gr. 2 circa di acidi grassi ricavati dall'olio col solito sistema della saponificazione (Vedi pag. 399), ma evitandone per quanto è possibile l'ossidazione all'aria, si sciolgono in 40 cm.^{3} di etere acidificati con circa 5 cm.^{3} di acido acetico glaciale; si raffredda la soluzione a 0°; vi si aggiunge del bromo goccia a goccia sino a colorazione rosso-bruna persistente; si agita, poi si lascia in riposo, in recipiente chiuso. Dopo 3 ore si filtra per filtro seccato a 100° e tarato; si raccoglie il precipitato nel filtro; si lava per quattro volte con 10 cm.^{3} di etere ben freddo per volta; infine si secca a 100° sino a peso costante.

Il composto così ottenuto rappresenta dal 30 al 42 % degli acidi grassi totali dell'olio di lino, è insolubile nell'etere, solubile nel benzolo bollente, fonde a 175°-180° in un liquido limpido senza decomporsi (1).

L'analisi dell'olio di lino comprende alcune prove sul potere essiccativo e sulla presenza di alcune impurezze e la ricerca delle eventuali sofisticazioni dell'olio stesso.

(1) Da altri olii seccativi si ottiene una quantità molto minore di composti bromurati e da quelli non seccativi non se ne ottiene affatto.

1. Seccatività. – Per giudicare del più o meno buono potere seccativo di un olio di lino se ne spalma uno straterello sottile uniforme sopra una lastra di vetro e si nota in quanto tempo e in qual modo l'olio dissecca: un olio di buona qualità deve essiccare in meno di 3 giorni e deve dare una pellicola non untuosa, elastica, aderente. Oppure si scalda per 2-3 minuti 5 cm.^{3} dell'olio in esame con gr. 0.25 di permanganato potassico polverizzato finamente; si lascia chiarificare; si stende un po' dell'olio chiaro su lastrina di vetro e si ripone la lastrina in stufa ad acqua bollente: un buon olio, dopo 5-6 ore, deve essiccare completamente. I saggi suindicati vanno fatti di confronto con un olio di lino tipo.

Il grado di seccatività si può anche desumere dall'assorbimento di ossigeno, secondo le prove di Livache o di Bishop (V. pag. 426). Operando col metodo di Livache, un buon olio assorbe circa il 14% di ossigeno in due giorni; col metodo di Bishop l'assorbimento massimo è di circa il 17% in 24 ore.

2. Impurezze gelatinose. – In un tubo da saggi si scalda alcuni cm.^{3} di olio sino ad inizio di ebollizione, poi si lascia raffreddare: l'olio di buona qualità rimane limpido; quello mediocre si intorbida più o meno; quello cattivo dà anche un deposito di materie gelatinose o mucilaginose.

Questo saggio serve a giudicare se l'olio è più o meno adatto per la preparazione di vernici e colori.

3. Ricerca delle sofisticazioni. – L'olio di lino può trovarsi sofisticato con altri olii vegetali (specialmente di colza, cotone, sesamo, papavero, camelina, canapa, cartamo), oppure con olii animali, olii minerali, olii di resina.

La ricerca di tali olii estranei si fonda sulla determinazione di alcuni caratteri fisici e chimici (peso specifico, grado termico, numeri di saponificazione e di iodio), sulla reazione degli esabromuri (V. pag. 442), su qualche reazione cromatica, sulla ricerca delle sostanze insaponificabili, tenendo presente i comportamenti dei vari gruppi di olii sofisticanti rispetto alle determinazioni ed ai saggi stessi, come è indicato qui di seguito.

1. Altri olii vegetali. Un'aggiunta notevole di altri olii vegetali in genere (specialmente se non seccativi) all'olio di lino, ne abbassa il peso specifico, il num. di iodio e il grado termico: un olio di lino con peso specifico inferiore a 0.93, con num. di iodio inferiore a 165 (1) e

(1) Tengasi presente che l'olio di lino vecchio o che sia stato esposto all'aria ha un numero di iodio inferiore al normale, anche se puro.

grado termico inferiore a 120° è da ritenersi sospetto. Così dicasi di un olio dai cui acidi grassi si ottenga meno del 30% di composti esabromurati, col metodo di Hehner e Mitchell (V. pag. 442).

In particolare poi: la presenza dell'Olio di colza o ravizzone si può riconoscere mediante i saggi di Tortelli e Fortini sugli acidi grassi, nonchè da un abbassamento nel numero di saponificazione (quando siano esclusi gli olii minerali e di resina); quella dell'Olio di cotone con le reazioni di Halphen e del nitrato di argento, quella dell'Olio di sesamo con la reazione del furfurolo (Vedi i vari olii ora nominati).

Anche la seccatività (V. pag. 443) viene diminuita o ritardata dalla presenza di altri olii vegetali in genere.

2. Olii di pesce e di altri animali marini. La presenza di questi olii si può avvertire dall'odore e può essere accertata mediante la prova degli octobromocomposti di Halphen-Marcusson e la reazione cromatica di Tortelli-Jaffe (Vedi Olii di pesce). Al saggio degli esabromuri col metodo Hehner e Mitchell, se presenti olii di pesce e di altri animali marini, si ottengono dei composti bromurati abbondanti, ma che non fondono nettamente alla temperatura di 175°-180°, sibbene si rammolliscono, anneriscono e si decompongono verso 190° od oltre.

3. Olii minerali. La loro presenza abbassa la densità, il numero di iodio, il numero di saponificazione dell'olio di lino e si riconoscono mediante la ricerca delle sostanze insaponificabili nei modi indicati al n. 20 dei Metodi generali (Sostanze insaponificabili, pag. 420).

4. Olii di resina. Si riconoscono all'odore, alla reazione cromatica con l'acido solforico (Vedi Olii di resina nel Cap.: Trementina e suoi prodotti in questo Vol.), al potere rotatorio (l'olio di lino è quasi inattivo alla luce polarizzata, gli olii di resina sono notevolmente destrogiri), con la ricerca delle sostanze insaponificabili (V. al num. precedente); inoltre essi aumentano la densità, abbassano i numeri di iodio e di saponificazione.

*
* *

L'*Olio di lino di buona qualità* deve essere puro, fluido, trasparente, privo di sostanze estranee in deposito o in sospensione, poco acido, incongelabile a — 10°.

Accidentalmente l'olio di lino del commercio può contenere piccole quantità di olii estranei, specialmente di colza o ravizzone, senapa, camelina, canapa, provenienti dai semi originari non bene scelti.

OLIO DI MANDORLE

Dai semi di Amygdalus communis o mandorle comuni, tanto dolci che amare. Le due varietà di mandorle danno olii molto simili per tutte le loro proprietà. L'olio di mandorle è giallo o giallo dorato, inodoro, poco sapido.

Coi reattivi di Heydenreich, di Hauchecorne, di Brullé, rimane colorato in giallo chiaro o sbiadisce alquanto.

I caratteri di quest'olio sono riportati più avanti nella tabella XXXVIII, e si determinano coi soliti metodi già descritti.

Ricerca delle sofisticazioni. – Può trovarsi sofisticato con olii di semi vari (di arachide, colza, cotone, noci, sesamo, ecc.), ma specialmente con olii di mandorle di pesche, di albicocche, di prugne; talvolta anche con olio di vaselina. Per scoprire tali sofisticazioni occorre determinare i vari caratteri (specialmente: punto di solidificazione dell'olio e degli acidi grassi, num. di saponificazione e di iodio, grado termico) ed eseguire le ricerche seguenti.

1. Ricerca degli olii di arachide, sesamo, cotone, colza, ecc. Il primo si scopre con la ricerca degli acidi arachico e lignocerinico, il secondo con la reazione del furfurolo, il terzo con quella di Halphen, l'olio di colza con i saggi sugli acidi grassi (Vedi i rispettivi olii). La presenza di altri olii di semi in genere (esclusi quelli indicati al n. 2), può riconoscersi mediante le reazioni cromatiche di Heydenreich, di Hauchecorne, di Brullé, di Bellier (V. Metodi generali a pag. 427), con le quali l'olio di mandorle non dà colorazioni sensibili.

2. Ricerca degli olii di mandorle di pesche, di albicocche, di prugne. Questi olii si usano assai comunemente per sofisticare o addirittura per sostituire l'olio di mandorle. Essi non alterano sensibilmente i caratteri dell'olio di mandorle; soltanto l'olio di albicocche ne innalza alquanto il grado termico (mandorle = 50°-51°; albicocche o armelline =60°-70°). Per riconoscerli si può ricorrere alle due reazioni seguenti:

Reazione di Bieber. Si mescolano insieme parti uguali di acido solforico purissimo di 66° B., acido nitrico concentr. (D. = 1.42) ed acqua, poi si agita, a freddo, un vol. di tale miscuglio con 5 vol. di olio. L'olio di mandorle puro forma un'emulsione gialliccia, che solo dopo qualche tempo passa al rossastro. Gli olii di albicocche, di pesche, di prugne, formano un'emulsione di colore porporino fugace, che passa in breve all'aranciato carico e poi al bruno.

Reazione con acido nitrico. 1 cm.^{3} di acido nitrico fumante, 1 cm.^{3} di acqua e 2 cm.^{3} di olio si agitano fortemente: con olio di mandorle puro si ha un'emulsione bianchiccia che, nello spazio di 2 o al massimo di 6 ore, si rapprende in una massa solida di granuli compatti bianchi, e poco liquido sottostante incoloro. In presenza di olii di albicocche o di pesche l'emulsione si colora, quasi subito, più o meno in rossiccio. Se la massa solida e il liquido diventano bruni è anche dimostrata la presenza di altri olii estranei (colza).

3. Ricerca dell'olio di vaselina. In un piccolo matraccio si scalda a 35°-40° cm.³ 10 di olio con cm.³ 15 di soluzione d'idrato sodico e cm.³ 10 di alcool, sino a che la massa divenga omogenea e limpida; poi si diluisce con cm.³ 100 di acqua: non si deve osservare intorbidamento se l'olio è puro.

* * *

Per usi medicinali, le farmacopee prescrivono l'olio ottenuto per pressione dalle mandorle dolci.

La *Farmacopea uff. ital.*, IV ed. prescrive che l'olio di mandorle dolci deve essere limpido, molto fluido, giallo, quasi inodoro, di sapore dolcigno; deve avere D = 0.914-0.920, num. di iodio = 94-100, num. di saponificazione = 190-195; deve essere incongelabile a — 10°; deve corrispondere alla reazione con acido nitrico sudescritta nonchè a quella per l'olio di vaselina, di cui al n. 3.

OLIO DI OLIVE

Dai frutti dell'Olea europea. È giallo chiaro, talvolta verdognolo, ha odore e sapore speciali caratteristici.

Coi reattivi di Heydenreich, di Hauchecorne, di Brullé e di Bellier dà colorazione giallo-pallida o verdognola, a meno che non si tratti di olii molto vecchi e rancidi, i quali possono dare tinte aranciate più o meno cariche.

I caratteri di questo olio sono riportati nella tabella XXXVIII.

L'olio di olive può trovarsi sofisticato con olii di semi vari, specialmente con quelli di arachide, cotone, sesamo, colza o ravizzone, soia; meno frequentemente con quelli di granoturco, papavero ed altri. Furono segnalate sofisticazioni anche con olio di lardo e con olii minerali, ma in casi eccezionali.

1. Ricerche e determinazioni da eseguirsi. – L'analisi dell'olio di olive, allo scopo di riconoscerne la più o meno buona qualità e la purezza, comprende principalmente le ricerche, reazioni e determinazioni seguenti:

a) Esame dei caratteri organolettici, cioè aspetto (limpidezza) colore, odore e sapore. L'odore si apprezza bene sfregando fra le palme, delle mani qualche goccia d'olio e poi odorando. Dall'odore e dal sapore si riconosce la finezza di un olio, il suo stato di conservazione e, con molta pratica, anche la sua purezza.

b) Determinazioni: del punto di solidificazione dell'olio e dei punti di fusione e di solidificazione dei suoi acidi grassi; del peso specifico; della rifrazione al burrorifrattometro di Zeiss, alla temp. di 25° (1);

(1) Se l'olio è molto acido o irrancidito e presenta per ciò un grado rifrattometrico anormale, conviene lavarlo più volte con alcool bollente poi con acqua, e ripetere la determinazione con l'olio così lavato (Cutolo A., *Staz. sper. agrar.*, 1916, pag. 377).

del grado termosolforico; dei numeri di acidità, di saponificazione e di iodio. Tutte queste determinazioni si eseguiscono coi metodi già descritti nella parte generale del presente capitolo.

c) Saggio elaidinico (Vedi pag. 429).

d) Ricerca degli acidi arachico e lignocerinico e saggi Tortelli-Fortini per l'acido erucico (Vedi pag. 430).

e) Reazioni cromatiche di Heydenreich, di Hauchecorne, di Brullé, di Bellier (Vedi pag. 427), di Milliau (Vedi pag. 439), di Halphen (Vedi pag. 440), di Villavecchia-Fabris (Vedi pag. 453).

f) Per gli olii di olive industriali occorre la determinazione dell'umidità e delle impurezze estranee (Vedi Metodi generali, pag. 393), e talvolta anche accertare se trattasi o no di olii estratti col solfuro di carbonio (Vedi oltre al n. 3).

2. Ricerca degli olii estranei. – I vari olii estranei che possono trovarsi mescolati con l'olio di olive si riconoscono, in particolare, nei modi seguenti:

1. Olio di arachide. Si riconosce dalla presenza degli acidi arachico e lignocerinico, e dalla quantità di questi si può anche desumere approssimativamente la quantità d'olio estraneo presente (Vedi Olio di arachide).

2. Olio di colza o ravizzone. Si riconosce mediante il saggio Tortelli-Fortini (Vedi Olio di colza). Inoltre la sua presenza in quantità notevole abbassa i punti di fusione e di solidificazione degli acidi grassi, il num. di saponificazione, ed innalza il grado termico e quello rifrattometrico dell'olio di olive.

3. Olio di cotone. Si riconosce con le reazioni di Halphen e di Milliau (modif. da Armani o da Tortelli-Ruggeri) (Vedi Olio di cotone). Esso inoltre innalza il peso specifico, i punti di fusione e solidificazione degli acidi grassi, il grado termico, il grado rifrattometrico, il num. di iodio.

4. Olio di sesamo. Si riconosce con la reazione Villavecchia-Fabris (Vedi Olio di sesamo). Altera i vari caratteri nello stesso senso che l'olio di cotone.

5. Olii di altri semi, in genere. Si riconoscono mediante le reazioni cromatiche generali già indicate (Vedi sopra, lettera *e*) e da qualche alterazione dei caratteri dell'olio in esame.

6. Olii animali. Se ne avverte la presenza dall'odore e si riconoscono mediante la ricerca della colesterina coi processi indicati a Grasso di maiale (l'olio di oliva contiene appena tracce di fitosterina). Gli olii di pesce e di altri animali marini poi si scoprono con la reazione Tortelli-Jaffe (Vedi Olii di pesce).

7. Olii minerali. Abbassano il num. di saponificazione e si riconoscono estraendo la parte non saponificabile (Vedi Metodi generali, pag. 420).

3. Ricerca dell'olio al solfuro. – Gr. 200 di olio si agitano fortemente con 50 cm.^{3} di alcool di 90°, poi si distilla a bagno maria raccogliendo il distillato in un palloncino, immerso in acqua fredda, contenente pochi cm.^{3} di soluzione alcoolica di potassa caustica 1 : 10 (preparata di recente e con alcool purissimo). Raccolti circa due terzi dell'alcool aggiunto all'olio, si sospende la distillazione; si acidifica leggermente il distillato con acido acetico dil. e si aggiunge 1-2 gocce di soluzione diluita di solfato di rame: in presenza di xantato potassico (formatosi per azione del solfuro di carbonio, distillato coll'alcool, sulla potassa alcoolica) si produce una colorazione bruna e poi un precipitato giallo di xantato di rame (1), nei quali casi si deduce la presenza di solfuro di carbonio nell'olio saggiato.

* * *

L'*Olio di olive commestibile* genuino deve corrispondere ai caratteri seguenti:

Deve essere limpido, ed avere odore e sapore normali.

Punto di solidificazione: può incominciare a intorbidarsi verso 10°; generalmente si rappiglia in una massa semisolida fra 6° e 2°; a 0° solidifica in una massa di consistenza molle.

Punto di fusione degli acidi grassi: 22°-28°.

Punto di solidificazione degli acidi grassi: 24°-21°.

Peso specifico, a 15°: 0.914-0.919.

Grado rifrattometrico al burrorifrattometro di Zeiss, a 25°: 62°-63°. Negli olii molto acidi, o provenienti da olive guaste, in quelli lavati e al solfuro, il grado può discendere anche sotto 60°; in quelli fortemente irranciditi può salire sopra 63°.

Grado termico (Tortelli): 41°-47° (come grado medio si può ammettere 44°). Col termoleometro di Jean: 32°-37°.

Acidità, espressa in acido oleico %: normalmente sino al 2%, tollerabile però anche sino al 3%, purchè non accompagnata da rancidità.

Num. di saponificazione: 185-196 (normalmente intorno a 192).

Num. di iodio: 79-88. Il num. di iodio più comune è di 80-83; soltanto qualche olio di Liguria, di Spagna, e più spesso gli olii di Creta, di Tunisia, del Marocco, dell'India, hanno un num. di iodio più elevato (85-88). In qualche olio del Marocco fu trovato anche 90 e più, ma si tratta di casi eccezionali e sembra altresì che alcuni campioni con num. di iodio superiore a 90 non fossero olio di olive, ma dei frutti di Arganio (Arganium sideroxylon), albero di quella regione molto simile all'olivo (2).

Saggio elaidinico: deve dare una massa solida incolora o giallognola.

Saggi sugli acidi grassi, secondo Tortelli-Fortini: devono risultare negativi.

Reazioni cromatiche: non deve darne alcuna, nè coi reattivi generali degli olii di semi, nè con quelli speciali degli olii di cotone, di sesamo, di animali marini.

---

(1) Gli olii al solfuro bene raffinati e quelli scaldati per 1 ora a 130° non danno più la reazione suindicata, nè alcun'altra reazione specifica del solfuro di carbonio o di altri composti solforati.

(2) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmitel,* 1910, II. pag. 749.

In generale, si può ritenere che un olio di oliva è puro quando: si colora soltanto in giallo chiaro coi reattivi di Heydenreich, di Hauchecorne e di Brullé; non dà alcuna colorazione coi reattivi di Milliau, di Halphen, di Villavecchia e Fabris; ha un numero di saponificazione non inferiore a 190; ha un numero di iodio non superiore a 83; non contiene acidi arachico-lignocerinico, nè erucico.

Un olio con numero di saponificazione inferiore a 190 e numero di iodio superiore a 83, sempre però entro i limiti indicati nella Tabella XXXVIII, ma che si comporta normalmente quando venga sottoposto a tutte le altre prove, si potrà pure ritenere come genuino.

Nei *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I .e C.* sono dati, per l'olio di olive, gli stessi limiti suriferiti dei vari caratteri, salvo che la temp. di solidificazione è indicata fra 2° e 6°, il grado rifrattometrico, a 25°, fra 62-62.8; il num. di iodio fra 70-90. Inoltre vi sono indicati: num. di R.-M. 0.3; num. di Hehner 95.5-96.2; num. di acetile 4-10; num. di iodio assoluto 95-104; residuo insaponificabile, che deve essere costituito da tracce minime di fitosterine appena sufficienti per la reazione con cloroformio ed acido solforico (da 100 gr di olio si ottengono gr. 0.45 a 0.47 di fitosterina greggia, mentre gli olii di sesamo e di cotone ne danno rispettivamente 1.28 e 1.20).

Anche i criteri generici per il giudizio sono conformi a quelli suindicati.

L'*Olio di oliva per illuminazione*, secondo i Capitolati speciali tecnici delle Ferrovie dello Stato, può essere puro od anche miscelato con olii di arachide, ravizzone o colza, ma non adulterato con olii animali, minerali o di resina, e deve soddisfare ai requisiti indicati all'art. Olio di colza (Vedi pag. 438). Anche quello *per untura* deve corrispondere ai requisiti dell'olio di colza destinato allo stesso scopo.

L'*Olio di oliva industriale per saponerie* si distingue in varie qualità, cioè:

Olio lavato, che si ottiene lavando la sansa di oliva: ha un'acidità molto variabile; vi si tollera sino al 2% di umidità e impurezze.

Cime lampanti (gialle e verdi) provenienti dalla filtrazione dell'olio lavato; vi è tollerabile non oltre 1% di umidità e impurezze.

Paste, prodotti secondari della depurazione o raffinazione di olii scadenti; il loro valore dipende dal contenuto in sostanza grassa totale (Vedi pag. 393).

Olio al solfuro, proveniente dalla estrazione delle sanse col solfuro di carbonio; è verde, con odore disgustoso, spesso con deposito di grasso solido; è sempre notevolmente acido e può contenere sin oltre il 50% di acidi grassi liberi, calcolati in acido oleico; contiene anche degli ossiacidi, tollerabili sino al 4%, ma ne fu trovato sino a circa il 12%(1), nonchè sostanze insaponificabili (sino a circa 8% (2). Vi si tollera sino al 2% fra umidità e impurezze estranee.

OLIO DI RICINO

Dai semi del Ricinus communis. È quasi incoloro o giallognolo, denso, vischioso; ha odore e sapore caratteristici. Si scioglie nell'alcool in qualunque proporzione, e nell'acido acetico a freddo. È invece poco solubile nell'etere di petrolio e pochissimo nell'olio di vaselina, mentre gli altri olii sono facilmente solubili in questi solventi. I suoi caratteri fisici e chimici sono riportati più avanti nella tabella XXXVIII.

L'olio di ricino si distingue facilmente dagli altri olii per la solubilità nell'alcool e la scarsa solubilità negli olii minerali, per il peso spe-

(1) *Zeitschr. öff. Chem.*, 1920, pag. 162 e 169.
(2) *Ibidem.*

TABELLA XXXVIII. **Caratteri degli olii vegetali.**

OLIO DI	Peso specifico a 15°	Punto di solidificazione (gradi C.)	Rifrazione al Burrori-fratt. Zeiss t.		Grado termico (J=app. Jean T=app. Tortelli)	Numero di saponificazione	Numero di iodio	Numero degli acidi fissi	Numero degli acidi volatili	Acidi grassi: Punto di fusione (gradi C.)	Acidi grassi: Punto di solidificazione (gradi C.)	Acidi grassi: Num. di acetile	Acidi grassi: Num. di iodio degli acidi liquidi
Albicocco	0.915-0.921	— 14 a — 20	25	65-67	60-61 T	187-193	96-109 (100)	95-96	—	2-7	0-4	—	111-112
Alloro reale (Lauro indiano)	0.926	— 15	—	—	—	170-190	86-119	—	—	24-26	16-19	—	—
Anarcadio (Acajou)	0.916	—	25	62	—	179-195	60-84	—	—	—	—	—	—
Arachide	0.916-0.920	— 3 a — 7	25	62-67	51-60 T	185-197 (193)	83-103 (92-95)	95-96	1	27-33	22-32	3-4	105-128
Arganio (Olivo del Marocco) (*Arganum sideroxylon*)	0.918-0.919	—	—	—	—	192	94-96	—	1-2	—	—	—	—
Baobab (Adansonia)	0.915-0.919	+ 3 a — 3	—	—	—	190-192	76-79	—	—	35-38	32-34	—	97-98
Bene (Behen, Noci di behen) (*Moringa pterigosperma Gaertn.*)	0.912-0.919	0	40	50-60	—	185-189	70-84	95	0.5	—	37-38	—	—
Camelina	0.920-0.933	— 18	—	—	103 T	188	132-153 (150)	—	—	18-20	13-14	—	165-166
Canapa	0.925-0.931	— 15 a — 27	—	—	95-99 J	190-195	140-166 (150)	—	—	17-19	14-16	7-8	—
Cartamo	0.928-0.938	— 13 a — 20	25	77-78	101-120 T	186-195	126-150 (140)	91-95	1-2	11-17	7-12	53	140-151
Colza e Ravizzone	0.913-0.918	— 3 a — 10	25	68-71	61-62 T	167-180 (177)	94-106 (100)	95-96	0.5	17-24	12-18	6	114-126
Cotone	0.922-0.931	+ 12 a — 12	25	67-70	78 T	190-198 (193-195)	101-117 (108)	95-96	—	34-40 (34-37)	32-35	15-17	146-152 (148)
Crotontiglio	0.942-0.944	— 16	40	68	—	210-215	101-109	89	12-14	16-19	14-18	8-9	—
Curcas	0.920-0.924	0 a — 8	—	—	68-69 T	193-210	98-110	88-95	1	24-30	20-26	9	—
Faggio (Faggiola)	0.920-0.922	— 17	—	—	63-65 J	191-196	104-111	95	—	23-24	17	—	—
Frumento (dai germi)	0.924-0.929	— 15	—	—	—	182-190	115-123	—	—	39-40	29-30	—	—
Girasole	0.923-0.936	— 16 a — 18	25	72-73	88 T	188-194	120-137 (133)	95	—	17-24	17-18	—	154
Guizotia (Niger)	0.923-0.928	— 7 a — 13	40	63	91-96 T	189-192	126-134	94	0.5	29-33	28-30	—	147-148
Hevea (Albero del caoutchouc)	0.922-0.930	— 21	—	—	—	191-206	117-141	95	0.3	—	15	28	155
Jambo	0.915-0.916	— 12	—	—	51-53 J	172	95-96	96-97	—	19-21	11-16	—	—

Madia	0.926-0.935	— 10 a — 20	—	—	96-101 J	192-193	117-120	—	—	23-26	20-22	—	—
Maiz (Granoturco)	0.921-0.926	— 10 a — 20	25	71–72	82 J	188-198 (190)	111-128 (120)	92-95	0.3-4	18-23	14-16	11-12	140-144
Mandorle	0.914-0.920	— 10 a — 25	25	64–65	50-51 T	187-196 (192)	93-103 (95)	95-97	—	12-15	5-11	5-6	102
Nocciuole	0.914-0.924	— 20	25	61–62	45-48 T	187-192	83-90	95-96	1	17-25	15-20	3	97-99
Noci	9.925-0.926	— 15 a — 27	40	65–68	104 T	188-197 (194)	143-152 (148)	95-96	0	16-20	13-16	7-8	166-167
Noci del Brasile (*Bertholletia excelsa H. B.*)	0.917-0.919	0 a — 4	—	—	50-52 J	170-194	90-106	—	—	28-30	25-27	—	—
Noci di bankoul (Kukui, Kekuna) (*Aleurites moluccana, A. triloba Wild*)	0.920-0.926	— 18 a — 20	?	76	—	179-195	136-164	90	1-3	18-21	13-15	9-10	186
Olive	0.913-0.919 (0.916-0.918)	0 a 6	25	62–63	41-47 T (44)	185-196 (192)	79-88 (80-83)	95-96	0.3	22-28	21-24	4-10	95-104
Papavero	0.924-0.937	— 18	25	71–74	88-89 T	190-198 (193)	131-157 (137)	94-96	0	20-21	15-17	13	149-150
Perilla	0.930	—	—	—	—	189-190	206	—	—	5	—	—	—
Pesco	0.918-0.923	— 20 a — 23	25	63–67	51-53 T	189-192	94-96	—	—	5-14	4-7	6-7	102-104
Pinocchi (Pignoli)	0 928-0.933	— 27	—	—	98-99 J	191-193	120-121	91-92	—	16-19	10-15	—	—
Pistacchio	0.918	— 10 a — 11	25	62	55 T	191-192	86-93	96	—	17-20	13-14	—	105-106
Pomidoro	0.920-0 924	— 20	25	71–72	—	183-191	106-118	95-96	2	26-29	—	—	130-142
Prugne (Susine)	0.912-0.919	— 5 a — 10	25	63–64	44-45 T	189-192	91-101	96	—	11-21	7-15	—	—
Rafanistro	0.917	— 8	—	—	—	174	105	—	—	12-13	—	—	—
Rafano	0.914-0.918	— 15	40	57–58	51-52 J	173-179	93-112	96	0.3	20	13-15	—	—
Ricino	0.960-0.973	— 10 a — 18	25	78	74 T	176-186 (180)	82-91 (85)	—	2-3	13	2-3	146-156	106-107
Riso (dai germi)	0.907-0.923	— 10	25	68–69	67 T	181-198	91-108	95-96	1	31-36	28-29	—	130-131
Senapa bianca	0.913-0.920	— 16	40	85–86	58-59 T	170-176	92-103	96	—	15-16	12-14	—	—
Senapa indiana	0.916-0.920	—	40	60	—	172-180	102-108	95-96	0.3-1	—	—	—	—
Senapa nera	0.915-0.920	— 17	25	69	74-77 T	174-182	96-122	95-97	—	16-17	15	—	—
Sesamo	0 922-0.926	— 5	25	66–70	71 T	187-193 (190-192)	102-116 (108)	95-96	1	25-35 (27-30)	23-32 (23-25)	11.12	129.140
Soia	0.924-0.929	— 10 a — 15	25	73–74	83 T	182-193 (185)	115-137 (133-135)	94-96	0.1	20-29 (24-25)	16-25 (20-21)	—	143-144
Stillingia	0.939-0.943	sotto o	25	86	136-138	204-210	145-161	94-96	1	14-15	12-13	28-29	178
Vinacciuoli (Semi di uva)	0.935-0.956	— 13 a — 17	25	68–71	64-74 T	178-190	94-143	92-98	0.5	23-26	18-20	31-44	151-152

(1) I numeri tra parentesi indicano i limiti o le medie più comuni.

cifico, il num. di acetile, la vischiosità ed il potere rotatorio notevomente più elevati che negli altri olii. La sua vischiosità, determinata col vischiosimetro di Engler a 20° è di 135-140, a 50° è di 16 circa (acqua a 20°=1), il suo potere rotatorio in un tubo da 20 cm., alla temperatura ordinaria, è di +8° a +9° (gradi di cerchio).

Preparato di recente ed a freddo, è neutro; gli olii vecchi, quelli estratti a caldo o coi solventi sono più o meno acidi (sino ad oltre 20% di acidi liberi, calcolati come acido oleico).

Le ricerche da farsi sono ordinariamente le seguenti:

1. Saggi di solubilità. – Questi valgono a scoprire se un olio di ricino è puro o no e si eseguiscono nel modo seguente (1):

a) *Saggio di Finkener.* 10 cm.^{3} di olio e 50 cm.^{3} di alcool di 90° si agitano insieme: se la miscela risulta torbida e tale si mantiene ad una temp. di 20°, l'olio di ricino non è puro.

b) *Saggio di Morpurgo.* 1 vol. di olio in esame e 3 vol. di olio di vaselina si agitano insieme alla temp. di 10°-15°: dopo riposo, l'olio di vaselina si separa mantenendo il volume primitivo se l'olio di ricino era puro; il volume aumenta se erano presenti olii estranei.

2. Ricerca delle sofisticazioni. – *a*) Olii vegetali vari. Raramente trovasi olio di ricino sofisticato con olii vegetali (cotone, sesamo, colza, lino, ecc.). Questi in ogni modo si scoprono facilmente perchè ne abbassano peso specifico, num. di acetile, potere rotatorio e ne innalzano il num. di saponificazione (tranne l'olio di colza o ravizzone).

b) Olio di crotontiglio. Questo olio ne aumenta la proprietà drastica e la sua aggiunta è assai difficile a scoprirsi, appunto perchè possibile soltanto in quantità molto limitata. Se ne può avere un indizio bollendo l'olio con soluzione concentratissima di potassa caustica: dopo raffreddamento si ha una massa saponosa bianca con l'olio di ricino puro, giallastra sino a bruna in presenza di olio di croton (1% o più) (2).

3. Ricerca delle sostanze resinose. – Per riconoscere se un olio di ricino è impuro per sostanze resinose, o fu *estratto a caldo,* si fa il saggio seguente, prescritto dalla Farmacopea uff. ital.:

3 cm.^{3} di olio, 3 cm.^{3} di solfuro di carbonio e 1 cm.^{3} di acido solforico conc. si sbattono insieme per alcuni minuti: la miscela non deve colorarsi in bruno.

* * *

L'*Olio di ricino medicinale,* secondo la Farmacopea uff. ital. IV, ed., deve essere estratto per pressione a freddo dai semi mondati e sbucciati; deve essere limpido, quasi

(1) Vi è anche un saggio di solubilità in etere di petrolio proposto da C. Frabot (*Ann. de chim. analyt.*, 1917, pag. 217 e 1918, pag. 7).

(2) Mazzucchelli: Sul riconoscimento dell'olio di croton nell'olio di ricino (*Arch. di farmac. sper.*, 1905, 223).

incoloro o giallognolo, di sapore non acre; solubile in 5 p. di alcool di 90° a 15° e in 2 p. a 25°; solubilissimo in alcool assoluto, etere, acido acetico glaciale; num. di iodio 80-85; num. di saponificazione 180-182; deve corrispondere alla reazione sudescritta con solfuro di carbonio ed acido solforico; preparato di recente e sciolto in alcool, non deve avere reazione acida.

L'*Olio per motori di areoplani* non deve contenere più di 0.3-0.4% di sostanze insaponificabili, e deve avere vischiosità a 20°=135-140 (Engler), temp. di infiammabilità sopra 240°, temp. di congelamento sotto — 10°.

OLIO DI SESAMO

Dai semi del Sesamum indicum e S. orientale. È giallo più o meno carico; ha odore leggero speciale, sapore gradevole. Gli altri suoi caratteri si trovano riportati più avanti nella tabella XXXVIII.

Coi reattivi di Heydenreich, di Hauchecorne, di Brullé, di Bellier dà le solite colorazioni degli olii di semi. Caratteristica dell'olio di sesamo è la seguente reazione cromatica, la quale serve a scoprire l'olio di sesamo nell'olio di olivo, nonchè in tutti gli altri olii e grassi.

1. Reazione di Villavecchia e Fabris. (1). – In un tubo da saggio si versano due o tre gocce di soluzione alcoolica di furfurolo (2 gr. di furfurolo in 100 cm.^{3} di alcool di 95°) (2), indi 5-10 cm.^{3} di olio e 10 cm.^{3} di acido cloridrico puro concentrato (D.=1.19); si agita bene il tutto per qualche istante, indi si lascia in riposo. In breve si separa, nella parte inferiore del tubo, l'acido colorato in rosso solferino, che col tempo si fa sempre più intenso, mentre lo strato superiore oleoso si presenta come un'emulsione giallastra mista di rosso. La colorazione è nettamente apprezzabile anche con miscugli contenenti il 0.5% d'olio di sesamo.

Nessun altro olio dà una reazione simile; soltanto alcuni olii di oliva (specie di Tunisi, dell'Algeria, e qualcuno di Bari, Brindisi, Lecce) possono dare col predetto reattivo una colorazione rosea o rossastra, che però è sempre molto meno intensa e di un tono di colore del *tutto differente* che non quella prodotta dall'olio di sesamo. Nei casi dubbi si può, del resto, fare la reazione sugli acidi grassi liquidi separati col metodo di Tortelli e Ruggeri (Vedi Metodi generali, pag. 416), i quali non danno traccia di colorazione quando provengono da olio di oliva puro (3).

---

(1) Questa reazione (V. *Zeitschr. angew, Chem.*, 1892, pag. 509, e 1893, pag. 505) è dovuta all'azione del furfurolo e suoi derivati, in presenza di ac. cloridrico concetr., sull'etere metilenico dell'ossiidrochinone contenuto nell'olio di sesamo, secondo le ricerche di MALAGNINI e ARMANI (V. *Rend. Soc. chim. di Roma*, 1907, V, pag. 133). Essa sostituisce razionalmente la *Reazione di Baudouin*, consistente nell'agitare l'olio con l'acido cloridrico concentr. e zucchero. Anche nel reattivo di Baudouin il principio attivo è il furfurolo e suoi derivati, che si formano infatti per azione dell'acido sul saccarosio, ma siccome questa formazione è lenta e limitata, così la reazione secondo Baouduin riesce meno pronta e sicura.

(2) Il furfurolo deve essere puro e distillato di recente in modo che sia pochissimo colorato.

(3) Secondo PRAX (*Ann. des Falsif.*, 1921, pag. 270), nei casi suaccennati degli olii di Tunisia, che danno colorazione dubbia, si può ripetere la reazione sull'olio previamente sbattuto fortemente con un volume uguale di alcool di 90° contenente il 10% di ammoniaca e poi scaldato a bagnomaria

2. Ricerca delle sofisticazioni. – L'olio di sesamo può trovarsi sofisticato con olii seccativi, con olio di colza, con olio di arachide: i primi ne innalzano il num. di iodio e il grado termico, gli altri si scoprono mediante le solite ricerche degli acidi arachico-lignocerinico e col saggio Tortelli-Fortini (Vedi Olio di arachide ed Olio di colza).

***

L'*Olio di sesamo commestibile* deve essere limpido, di sapore e odore normali, non troppo acido (l'olio recente può contenere da 0.5 a 5% di acidi liberi, calcolati come acido oleico; gli olii vecchi ne possono contenere sino al 35%).

Grassi vegetali

Sono le sostanze grasse di origine vegetale che si presentano solide alla temperatura ordinaria. Fra queste vanno annoverate anche alcune così dette *Cere vegetali*, come la cera del Giappone e la cera miricale quali però non sono vere cere, ma grassi concreti, perchè sono co, stituite da eteri della glicerina e non da eteri di alcoli superiori (1). Vere cere di origine vegetale sono soltanto la cera carnauba e poche altre (Vedi Cere).

I grassi vegetali più importanti sono quelli di cacao, di cocco, di palma e palmisti, il sevo vegetale e pochi altri che si troveranno descritti in particolare; i loro caratteri sono poi riepilogati nella tabella XXXIX, insieme ai caratteri di altri grassi vegetali di un qualche interesse.

BURRO DI CACAO

Dai semi di Theobroma cacao. È solido, bianco-giallognolo, con odore e sapore che ricordano quelli del cacao torrefatto. È solubile in 5 p. di alcool assoluto bollente; quasi insolubile nell'alcool di 90°; solubile in 3 p. di etere. Irrancidisce difficilmente; soltanto se molto vecchio o male conservato contiene più di 1% di acidi liberi (calcolati come acido oleico); rancido è bianco. Il grasso che si ricava dalle bucce dei semi di cacao è invece notevolmente acido anche se fresco.

I suoi caratteri sono esposti più avanti nella tabella XXXIX.

---

sino ad eliminazione dell'alcool e dell'ammoniaca: allora non si ha più traccia di colorazione rossa, se l'olio era puro, mentre si ottiene ben netta la colorazione rossa caratteristica se era presente il sesamo anche in quantità piccolissima. Allo stesso scopo il MARCILLE propose il lavaggio dell'olio con soluzione diluita di bicarbonato sodico e, assai prima ancora, il CARLINFANTI con ammoniaca diluita.

(1) Queste cere vegetali si distinguono dalle vere cere perchè con la potassa alcoolica saponificano completamente, dando un sapone solubile totalmente nell'acqua.

Ricerca delle sofisticazioni. – Può trovarsi sofisticato con burro di cocco, sevo, stearina, paraffina, cera; più di raro con altri grassi vegetali (cera del Giappone, grasso di Dica), con olii di mandorle, di nocciuole o di altri semi. Le varie sofisticazioni si scoprono per mezzo della determinazione dei soliti caratteri, tenendo presente quanto segue:

L'olio di cocco innalza il numero di saponificazione ed il numero degli acidi volatili; abbassa il numero di iodio e il grado rifrattometrico. La stearina innalza il numero di acidità; abbassa il numero di iodio; inoltre si può scoprire per la sua facile solubilità nell'alcool. La paraffina e la cera abbassano il numero di saponificazione e il numero di iodio, e si possono riconoscere nella parte insaponificabile. Gli olii vegetali in genere abbassano il peso specifico e il punto di fusione; innalzano il numero di iodio e il grado rifrattometrico. La cera del Giappone aumenta la densità, il numero di acidità, il numero di saponificazione, e abbassa il numero di iodio. Il grasso di Dica innalza il numero di saponificazione e il grado rifrattometrico, abbassa il numero di iodio (Vedi nella tabella XXXIX). Il sevo si riconosce difficilmente col solo aiuto dei caratteri fisici e chimici; se ne può rilevare la presenza facendo la ricerca della colesterina (Vedi Grasso di maiale) od anche sciogliendo una parte di burro di cacao in 2 p. di etere e lasciando in riposo per 24 ore in tubo ben chiuso, nel qual caso la soluzione si intorbida se presente il sevo (saggio prescritto dalla Farmac. uff. it., IV ed.).

Per la ricerca di grassi estranei in genere si può anche ricorrere alle determinazioni della temperatura critica di solubilità nell'alcool assoluto e nell'acido acetico glaciale e del punto di fusione dei gliceridi insolubili in un miscuglio di alcool ed etere, secondo Grimm (1).

***

Il *Burro di cacao* è da ritenersi genuino quando i suoi caratteri fisici e chimici rientrano nei limiti indicati nella tab, XXXIX e non contiene alcuna delle impurezze suindicate.

È da notare che in commercio si trovano anche dei *Surrogati del burro di cacao*, sotto nomi diversi, come ad es.: *Burro di cioccolata*, costituito da olio di cocco; *Burro di cacao* 5 (olio di cocco e cera del Giappone). Il cosidetto *Burro di cacao Samana* è un grasso che fonde a circa 12° ed a lungo lascia separare una parte liquida, ed ha: D. a 17°.5=0.906, grado rifrattometrico a 40°=50°.5, num. di iodio=53°-59°.

(1) *Chem. Rev. Fett. Ind.*, 1914, pag. 47 e 74.

TABELLA XXXIX. **Caratteri dei grassi vegetali (1).**

GRASSO DI	Peso specifico t.	Peso specifico	Punto di fusione (gradi C.)	Punto di solidificazione (gradi C.)	Rifrazione al Burro fratt. Zeiss t.	Rifrazione al Burro fratt. Zeiss	Numero di saponificazione	Numero di iodio	Numero degli acidi fissi	Numero degli acidi volatili	Acidi grassi: Punto di fusione (gradi C.)	Acidi grassi: Punto di solidificazione (gradi C.)	Acidi grassi: Num. di acetile	Acidi grassi: Num. di iodio degli acidi liquidi
Cacao (Burro di cacao)	15 100	0.940-0.976 (0.950) 0.857-0.858	26-36 (30-35)	20-27	40	46-48	192-204 (195)	28-42 (35-40)	94-95	0.3-1	48-53	45-51	3	—
Carapa d'Africa (Touloucouna, Tulucuna) (*Carapa procera D. C., Carapa guineensis Sweet*)	40	0.917-0.918	15	12-14	40	50-54	195-197	65-76	93-95	3-4	36-37	32-35	—	107-108
Carapa della Guiana (Andiroba) (*Carapa guianensis Aubl.*)	—	—	liquido	—	—	—	—	—	—	—	—	36	—	—
Carapa dell'Uganda (*Carapa grandiflora Sprag.*) (2)	40	0.917-0.921	15-20	8-10	—	—	198-202	72-84	94-95	3-4	—	35-39	—	75-95
Cera del Giappone (*Rhus succedanea L., R. Vernicifera D. C., ecc.*)	15 100	0.970-1.000 0.873-0.875	48-55	45-53	40	47	206-238 (220)	4-13 (9)	90-91	—	56-57	53-56	27-31	—
Cocco (Olio di cocco)	15 100	0.925 0.863-0.874	20-28	14-26	40	33-36	246-268 (260)	8-10	83-92	7-9	21-27	16-20	—	54
Dica (Dika, Adika, O. di oba o mango) (*Irvingia Barteri Hook*)	15 100	0-910 0.820	30-42	27-35	40	36-37	244-245	3-5	94	0.4	—	35	—	—
Fulwara (*Bassia butyracea Roxb*)	15 100	0.955 0.897	30-49	27-45	40	57-60	175-191	42-51	94-96	0.4-3	58-59	56-57	—	—
Illipe (Mahwa) (*Bassia latifolia Roxb*)	15 100	0.917 0.894-0.898	25-40	20-36	40	51-55	187-200 (190)	50-68 (60)	94-95	1	39-45	38-40	—	—
Lauro nobile, dai frutti (Alloro) (*Laurus nobilis L.*)	15	0.933-0.898	32-36	24-25	40	72	197-199	68-96	83	3-5	23-24	14-19	—	98

carpus anthelmintica Per.)														
Mirica (Cera di mirica)	15 100	0.905-1.000 0.875-0.878	40-48	39-45	40	55	205-217	10-11	92-94	—	47-48	46	—	—
Mowra (Mahiwa) (4) . . . . . . (*Bassia Longifolia Roxb*)	15 100	0.917 0.897-0.898	25-42	20-36	40	51-54	190-200	60-68	94-95	1-2	39-45	38-41	—	—
Njave (Djave) . . . . . . (*Bassia Djave D. Lan*)	40	0.898	42-47	38-40	40	52	182-190	56-59	94-96	1-3	46-51	43-47	13	—
Noci moscate (Burro di noci mosc.) (*Myristica fragrans Houtt*) (5)	15 100	0.945-0.996 0.884-0.89[illegible]	25-51	24-44	40	48-85	154-191	31-81	—	1-4	40-49	39-45	—	93-94
Palma (Olio di palma)	15 100	0.945-0.947 0.858-0.860	30-43	26-40	40	47	195-207 (200-203)	34-58	95-98	1	44-50	40-49	18	95
Palmisti (Olio di palmisti)	15 100	0.952-0.955 0.867-0.873	23-30	20-27	40	36-37	241-260	10-20	87-92	4-7	20-28	20-25	2-9	—
Shea (B. di shea, di Galam, di Karité) (*Bassia Parkii D. C.*)	15 100	0.953-0.955 0.859-0.890	23-32	17-27	40	57-61	177-196	49-69	94-96	1.4	51-56	48-54	—	—
Shorea (Sevo di Borneo, di Enkabang) (*Shorea e Isoptera spec.*)	100	0.852-0.856	30-45	28-40	40	44-46	190-199	29-36	94-96	0-0.5	51-55	48-54	—	—
Stillingia (Sevo vegetale di prima, Pi-ieou, Pi-yn)	—	—	47-52	45-50	50	38	205-231	16-19	—	—	55-57	53-54	—	—
Idem (Sevo vegetale di seconda, Mou-ieou)	15 100	0.918-0.922 0.860	36-47	27-34	40	44-45	196-207	28-100 (30-50)	95-96	1	53-57	52-55	—	—
Ukuhuba (Bicuiba)	20	0.912	39-43	32-33	—	—	219-220	9-10	93-94	—	42-46	—	—	—
Vateria (Sevo di Malabar o Piney)	15 100	0.915 0.890	36-42	30-40	40	42-47	188-192	30-45	95	0.3	56-57	54-55	—	—
Virola	50	0.896-0.900	41-47	38-45	—	—	221-244	12-14	—	—	38-43	36-39	—	—

(1) I numeri tra parentesi indicano i limiti o le medie più comuni.
(2) Ha potere rotatorio destrogiro.
(3) » » » : $(a)_D = 49\text{-}57^\circ$.
(4) » » » : $(a)_D = 1^\circ$ circa.
(5) Contiene quantità variabili di olio essenziale, che influisce notevolmente sui vari caratteri.

OLIO DI COCCO

Dall'albume o polpa delle noci di cocco, frutti del Cocos nucifera. Ha la consistenza del burro, colore bianco o lievemente gialliccio, odore speciale. Nel burro di cocco bene raffinato per uso commestibile questo odore manca affatto, ma se si fa bollire con poco alcool e qualche goccia di acido solforico conc., l'odore caratteristico si manifesta poi nettamente.

È discretamente solubile nell'alcool (in 2 vol. di alcool assoluto, a 30°, e in 2 vol. di alcool di 90°, a 60°). I suoi caratteri fisici e chimici sono riportati nella tabella XXXIX.

Coi reattivi di Heydenreich, di Hauchecorne, di Brullé non si colora sensibilmente, nè dà alcuna reazione col nitrato d'argento, nè col furfurolo ed acido cloridrico. Caratteristiche dell'olio di cocco sono il num. di saponificazione assai alto, il num. di iodio basso, il num. di ac. vol. superiore a quello degli olii e grassi vegetali in genere.

L'analisi dell'olio di cocco comprende la determinazione dei soliti caratteri, che servono ad identificarlo ed a riconoscerne la purezza, nonchè dell'umidità, delle impurezze estranee (Vedi Metodi generali, pag. 393) e del titolo (Vedi Sevo).

***

L'*Olio di cocco puro per uso commestibile* è perfettamente bianco (talvolta colorato artificialmente in giallognolo ad imitazione del burro), inodoro, di sapore fresco gradevole, neutro o quasi (acidità non oltre 1%, in acido oleico).

L'*Olio di cocco per uso industriale* (saponerie), è bianco o lievemente giallognolo, ha odore e sapore più o meno pronunciati. La qualità più fina e bianca va sotto il nome di *Cochin neve* o *Cocco primo bianco*, le altre si denominano *Ceylan, Coprah.*

In questi olii industriali si tollera: acidità (in acido oleico) sino al 3% per il Cochin e sino al 7% per le altre qualità; umidità ed impurezze estranee sino a 1%.

OLIO DI PALMA

Dalla polpa dei frutti delle Palme da olio (Elaeis guineensis ed E. melanococca). Ha consistenza variabile, da butirrosa (olio di palma molle) a quella del sevo pressato (olio di palma duro); colore giallo, rosso aranciato più o meno intenso od anche bruno, che però con l'esposizione all'aria e alla luce sbiadisce notevolmente; odore grato che ricorda quello dell'ireos.

Con cloroformio e acido solforico dà una reazione simile a quella della colesterina (Vedi Metodi generali, pag. 421).

Il suo valore dipende essenzialmente dal contenuto in umidità ed impurezze estranee e dal punto di solidificazione degli acidi grassi

(titolo). L'analisi dell'olio di palma importa dunque principalmente le determinazioni corrispondenti (Vedi Metodi generali al n. 1 ed all'articolo Sevo); sono inoltre da determinarsi i num. di acidità e di saponificazione ed eventualmente il contenuto in glicerina (Vedi Metodi generali).

***

Il titolo dell'*Olio di palma* varia generalmente da 40° a 50°. Il suo contenuto in acqua può oscillare ordinariamente da 0.5 a 7%, quello in sostanze estranee non grasse (sabbia, terriccio, residui del frutto, ecc.) da 1 a 10%. L'olio di palma del commercio è sempre notevolmente acido: l'olio preparato di recente contiene già intorno al 10% di acidi liberi (calcolati come acido palmitico); nella maggior parte degli olii commerciali se ne trova da 20 a 50%; in alcuni olii vecchi o di tipo speciale si trova sino a quasi il 90% di acidi liberi. Il contenuto in glicerina diminuisce, in generale, col crescere dell'acidità libera.

La qualità migliore del commercio è quella detta *Lagos* con umidità ed impurezze 2 % al massimo; titolo minimo 43°; acidità di solito non superiore al 20 %. La qualità *Benin*, di colore bruno, ha titolo di 40°-49° e acidità di solito sino a 50 %.

OLIO DI PALMISTI

Dai semi delle palme da olio (Elaeis guineensis, E. melanococca). Ha la consistenza del burro, colore bianco o giallognolo, odore speciale simile a quello dell'olio di cocco; irrancidisce facilmente. Per tutte le sue proprietà si assomiglia moltissimo all'olio di cocco (Vedi tabella XXXIX), dal quale ben difficilmente si può distinguere. L'analisi di quest'olio si fa come quella dell'olio di cocco (Vedi questo).

***

Nell'olio di palmisti per uso industriale è tollerabile sino all'1% di umidità ed impurezze estranee; sino al 10% di acidi liberi; titolo=20°.5-25°.5.

ALTRI GRASSI VEGETALI

Fra i numerosi altri grassi vegetali si possono citare come più comunemente noti ed usati i seguenti:

Sevo vegetale o della China (*Grasso di stillingia*), dai semi della Stillingia sebifera. – Secondo il modo di estrazione può avere caratteri e proprietà alquanto variabili, ma in generale quello più comune è solido, duro, bianco all'esterno e più o meno imbrattato di terriccio e residui vegetali, giallognolo all'interno, inodoro o quasi.

Burro, Grasso od Olio di Illipè (*Grasso di Mahwa*), dai semi della Bassia latifolia. – Ha consistenza sebacea, colore giallognolo o verdastro, odore aromatico debole; irrancidisce facilmente.

Burro, Grasso ed Olio di Mowrah, dai semi della Bassia longifolia. – Ha consistenza sebacea, colore giallognolo da fresco, sapore amarognolo, odore che ricorda i semi di cacao; irrancidisce facilmente e si scolora.

L'analisi dei suindicati grassi, come del resto quella di ogni altro grasso vegetale, comprende le determinazioni dell'umidità e delle impurezze estranee, del titolo, dei num. di acidità e di saponificazione ed eventualmente di altri caratteri che possono servire a stabilirne l'origine (Vedi tabella XXXIX).

Grassi animali

I grassi animali più importanti sono: il burro, di cui si tratta al capitolo Latte e suoi prodotti (V. pag. 374), il sevo, il grasso di maiale, il grasso d'ossa e gli olii di piedi, dei quali si tratta qui in particolare. Vi sono poi moltissimi altri grassi che si ricavano dai vari animali, ben pochi però di essi hanno qualche importanza. Di questi e dei sopraspecificati si danno i caratteri nella tabella LXI.

Del così detto *Grasso di lana,* che per la sua composizione è da considerare come una cera, si tratterà all'art. Cere.

SEVO

Grasso che si ricava dagli animali bovini (sevo di bue) ed ovini (sevo di montone, di capra). È consistente, giallognolo, con odore speciale caratteristico; alla luce ed all'aria irrancidisce facilmente e si scolora. I suoi caratteri fisici e chimici sono riportati nella tab. XLI.

L'analisi del sevo comprende in primo luogo la determinazione del *titolo* (punto di solidificazione degli acidi grassi), dal quale dipende il valore commerciale del sevo stesso (Vedi oltre al n. 1); inoltre sono da farsi le determinazioni dell'acqua e delle impurezze estranee, dei num. di acidità e di saponificazione ed eventualmente della glicerina (Vedi Metodi generali). Le possibili sofisticazioni con grassi d'ossa o di lana, con olii di palma o di cocco, ecc., si possono riconoscere nei modi indicati al n. 2.

1. Titolo. – Il campione di sevo per la determinazione del titolo deve essere prelevato con cura, cioè prendendo, con la sonda, dei campioni di sevo da ciascun pane o da ciascun barile (in punti diversi) formanti la partita in esame, fondendo insieme i vari campioni a non più di 60° e poscia facendo solidificare il tutto agitando continuamente sino a che il grasso abbia raggiunta la temperatura dell'ambiente.

50 gr. del campione così preparato si saponificano con 40 cm.^{3} di soluzione di potassa caustica D. = 1.4 e 40 cm.^{3} di alcool di 96°; il sapone si scioglie in 1 litro di acqua e si fa bollire in una capsula per eliminare l'alcool, indi si separano gli acidi grassi mediante aggiunta di un leggero eccesso di acido solforico diluito, continuando a far bollire sino a che gli acidi grassi siansi separati in uno strato perfettamente limpido, senza grumi sospesi. Allora si sifona il liquido acquoso, si lavano più volte gli acidi grassi con acqua calda sino a che questa non reagisca più acida all'aranciato di metile; si fa raffreddare in modo che gli acidi grassi solidifichino; si toglie il disco di acidi solidi, lo si fonde a bagno maria, si filtra per filtro asciutto entro stufa ad acqua bollente e si ripone il filtrato in un essiccatore, ove è bene lasciarlo una notte.

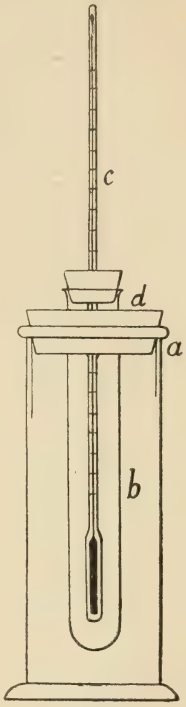

Fig. 68.

Sugli acidi grassi così ottenuti si determina poi il punto di solidificazione nel modo seguente:

Un tubo da saggio *b* (Vedi fig. 68) lungo circa 15 cm. e del diametro interno di 2 cm., si riempie per circa $^2/_3$ con gli acidi grassi (circa 30 gr.); si scalda, a bagno maria, sino a che la maggior parte della sostanza sia fusa; si toglie dal bagno e si rimescola con una bacchetta di vetro onde tutta la massa passi allo stato liquido (riscaldando ancora, se è necessario, ma per brevi istanti). Si infila il tubo nel foro di un turacciolo *d*, che si adatta alla bocca di un cilindro di vetro *a*, piuttosto ampio. Nella sostanza fusa si immerge un termometro *c*, diviso in $^1/_5$ di grado, in modo che il bulbo si trovi perfettamente al centro della massa liquida.
Si lascia in riposo.

Quando appariscono i primi cristalli sul fondo del tubo, si nota la temperatura segnata dal termometro, e si osserva l'andamento della cristallizzazione, la quale in breve si manifesta anche alla superficie degli acidi liquidi e sulle pareti del tubo, e nella massa del liquido. A questo punto, cioè quando si vede formarsi numerosi cristalli in tutta la massa del liquido, si agita leggermente col termometro sino a che la massa diventa pastosa e opalina, in modo da nascondere il bulbo del termometro (in generale occorrono 12-15 secondi di agitazione per ottenere questo risultato); indi si lascia in riposo.

Prima e durante l'agitazione si osserva attentamente la colonna del termometro: questa discende lentamente e regolarmente, ma ad

un certo punto la discesa si fa più lenta, poi si arresta e verso la fine dell'agitazione risale per arrestarsi in fine, nella risalita, ad un massimo al quale si mantiene per circa 2 minuti. Il grado al quale si ferma e resta stazionaria la colonna del termometro rappresenta il punto di solidificazione (*titolo*) degli acidi grassi esaminati (1).

Si controlla il risultato rifondendo dopo qualche tempo (preferibilmente 12 ore) gli acidi grassi ad una temperatura di circa 5° superiore al punto di solidificazione trovato, e lasciando risolidificare nelle stesse condizioni suesposte.

Conoscendo il titolo di un sevo, si può dedurne il suo rendimento in acidi liquidi (oleico) e solidi (stearico e palmitico), per mezzo della *Tabella di Dalican* (Tabella XL). Questa tabella è stata compilata empiricamente mescolando una stearina tipo del commercio con punto di solidificazione 54°.4 con dell'acido oleico privato degli acidi solidi con prolungato deposito e filtrazione. Essa indica le quantità percentuali di acido stearico ed oleico contenute in un sevo, deduzione fatta del 4% per la glicerina e dell'1% per umidità e impurezze.

TABELLA XL. *Tabella di Dalican.*

Punto di solidificazione	Acido stearico %	Acido oleico %	Punto di solidificazione	Acido stearico %	Acido oleico %
35	25.20	69.80	44.5	49.40	45.60
35.5	26.40	68.60	45	51.30	43.70
36	27.30	67.70	45.5	52.25	42.75
36.5	28.75	66.25	46	53.20	41.80
37	29.80	65.20	46.5	55.10	39.90
37.5	30.60	64.40	47	57.95	37.05
38	31.25	63.75	47.5	58.90	36.10
38.5	32.15	62.85	48	61.75	33.25
39	33.45	61.55	48.5	66.50	28.50
39.5	34.20	60.80	49	71.25	23.75
40	35.15	59.85	49.5	72.20	22.80
40.5	36.10	58.90	50	75.05	19.95
41	38.00	57.00	50.5	77.10	17.90
41.5	38.95	56.05	51	79.50	15.50
42	39.90	55.10	51.5	81.90	13.10
42.5	42.75	52.25	52	84.00	11.00
43	43.70	51.30	52.5	88.30	6.70
43.5	44.65	50.35	53	92.10	2.90
44	47.50	47.50			

(1) In luogo del dispositivo suindicato, SHUKOFF adopera un recipiente di vetro a doppie pareti fra le quali è praticato il vuoto, in cui versa 30-40 gr. degli acidi grassi fusi; poi chiude con tappo attraversato da termometro e quando appariscono i primi cristalli agita energicamente l'apparecchio, dall'alto in basso, sino a che il contenuto sia diventato opaco; indi lascia in riposo e nota la temperatura massima alla quale si ferma la colonna termometrica.

Il % di acido stearico ed oleico contenuto in un miscuglio di acidi grassi si ha dalla formula

$$\frac{a \times 100}{95}$$

dove *a* è la quantità di acido stearico od oleico dedotta dalla tabella surriferita.

2. Ricerca delle sofisticazioni. – *a*) Grassi d'ossa e di pesce Se ne avverte la presenza dall'odore. Essi poi abbassano il punto di fusione, innalzano il numero di iodio del sevo, aumentano la quantità di ceneri (grassi d'ossa).

b) Grasso di lana e Stearina del grasso di lana. Si manifestano anche questi all'odore speciale; inoltre abbassano il numero di saponificazione e danno una notevole quantità di sostanza non saponificabile, ricca in colesterina (V. Grasso di lana a pag. 486 e Stearina del grasso di lana a pag. 506).

c) Olii di palma e di cocco. Anche questi si avvertono all'odore, inoltre innalzano il num. di saponificazione; l'olio di cocco abbassa il num. di iodio, ed innalza il num. di Reichert.

d) Stearina di cotone. Si riconosce mediante la reazione di Halphen (Vedi Olio di cotone).

e) Sostanze minerali (gesso, talco e simili). Si riconoscono nella parte insolubile nell'etere.

***

Il sevo della migliore qualità (*premier jus*) e quello commestibile in genere deve avere odore e sapore gradevoli, deve essere neutro o quasi.

I sevi puri di buona qualità danno praticamente circa il 95% di acidi grassi con un titolo di 44° circa. La valutazione commerciale si fa sulla base di 43°.5. Il num. di saponificazione è di 195-200. Danno in media circa 9.5% di glicerina.

OLEOMARGARINA

È la parte semifluida che si ottiene spremendo il sevo ad una temperatura di circa 25° od anche più, ed ha l'aspetto di un grasso di consistenza molle, giallognolo, che alla luce si scolora facilmente, con odore leggero di sevo, sapore poco pronunciato, gradevole.

Coi soliti reattivi degli olii non dà reazioni cromatiche sensibili. I suoi caratteri fisici e chimici sono riportati nello specchietto qui di seguito.

L'oleomargarina serve come materia prima per la preparazione del burro artificiale (Vedi Burro artificiale, pag. 385).

***

L'oleomargarina ordinaria presenta i seguenti caratteri fisici e chimici:

Peso specifico a .. 15°	0.924–0.930
» a 98°-100°	0.859–0.863
Punto di fusione	32°–35° (talv. fino 40°)
» » degli acidi grassi	40°–43°
» solidificazione degli acidi grassi	39°–42°
Grado rifrattometrico al burrorifrattometro di Zeiss, a 35°	50–52
» » a 40°	47–49
Numero di acidità, se fresca e ben conservata	0
» saponificazione	192–200 (195–198)
» iodio	42–55 (43–48)
» degli acidi fissi	95–96
» degli acidi volatili	0.4–1.0

Al microscopio, con luce polarizzata, si comporta come il burro fuso. (Vedi pag. 376).

GRASSO DI MAIALE

Il grasso di maiale propriamente detto (*Sugna, Strutto*) è quello dell'interno del corpo dell'animale; il grasso aderente alla parte interna della pelle costituisce il *Lardo*.

Secondo la provenienza, si ha il grasso di maiale indigeno e quello americano; quest'ultimo si distingue in varie qualità secondo il modo di preparazione.

In generale il grasso di maiale ha consistenza pastosa, è di colore bianco, ha odore speciale, sapore dolciastro; irrancidisce facilmente ingiallendo. I suoi caratteri sono riportati nella tabella XLI. Coi reattivi soliti degli olii non dà reazioni cromatiche. Contiene 0.2-0.3% circa di sostanze insaponificabili, costituite per la massima parte di colesterina.

Ricerca delle sofisticazioni. – Lo strutto viene sofisticato, od anche sostituito, con miscugli di sevo, sevo pressato, olii induriti o idrogenati, stearina di cotone o altri grassi vegetali, e olio di cotone o di sesamo, di arachide, di maiz, di girasole, di cocco, di lardo; oppure con strutto pressato e olii vegetali. Nei miscugli artificiali, che costituiscono i *Surrogati del grasso di maiale*, si trova spesso una piccola quantità di strutto, riconoscibile principalmente all'odore caratteristico. Si trovano pure degli strutti contenenti notevole quantità di acqua, incorporatavi anche con l'aiuto di piccole quantità di alcali.

Le varie sofisticazioni si riconoscono nei modi seguenti:

1. Acqua, alcali ed altre sostanze minerali. L'acqua si determina seccando il grasso a 105°, sino a peso costante. Gli alcali ed

altre eventuali sostanze minerali si riconoscono incenerendo il grasso ed esaminando le ceneri; i primi anche trattando con acqua calda e saggiando con la carta di tornasole, oppure facendo passare per ½ ora una corrente di vapore in un miscuglio di gr. 60 di grasso e gr. 60 di acqua, poi lasciando raffreddare e filtrando: in presenza di alcali, o terre alcaline, si ha un filtrato lattiginoso.

2. Sevo, Sevo pressato o altri grassi animali ed olii induriti (*idrogenati*). La ricerca di queste sostanze si può fare col *Metodo della differenza dei punti di fusione, di Bömer* (1), fondato sulla differenza di punto di fusione dei gliceridi solidi ricristallizzati dall'etere e degli acidi grassi ricavati da essi, che è il seguente:

a) *Preparazione dei gliceridi:* 50 gr. del grasso fuso e filtrato in un bicchiere da 150 cm.^{3} circa si sciolgono in 50 cm.^{3} di etere; si copre il bicchiere con un vetro da orologio, si raffredda a 15°, e agitando di frequente si lascia cristallizzare. Dopo un'ora si filtra in un imbuto munito di un disco forato sul quale siasi adattato un disco di carta da filtro e si aspira con la pompa tutto il liquido, spremendo alla fine con un vetrino la massa cristallina rimasta nell'imbuto, onde liberarla bene dalle acque madri. Poi si ridiscioglie la massa cristallina in altri 50 cm.^{3} di etere e dopo un'ora si rifiltra come precedentemente.

Si determina il punto di fusione dei gliceridi così cristallizzati: esso è ordinariamente di 63°-64° per il grasso di maiale puro, più basso per lo strutto misto a sevo.

Se il punto di fusione è inferiore a 61°, bisogna ricristallizzare i gliceridi dall'etere, nel modo suesposto, sino a che se ne ottiene una porzione fusibile almeno a 61°. Per il giudizio definitivo occorre che i gliceridi fondano fra 61° e 65°.

Quando trattasi di grassi molli, ricchi in gliceridi liquidi, per ottenere una buona cristallizzazione dei gliceridi solidi occorre raffreddare la soluzione eterea a 5°-10°, oppure impiegare una miscela di 3-4 p. di etere ed 1 di alcool, od anche dell'acetone anidro.

b) *Preparazione degli acidi grassi:* gr. 0.1-0.2 dei gliceridi fusibili a 61°-65° si polverizzano finamente e si ripongono in un bicchierino con 10 cm.^{3} di soluzione alcoolica incolora di idrato potassico circa seminormale; si fa bollire cautamente per 5-10 minuti, onde avvenga la saponificazione; si scioglie il sapone in 100 cm.^{3} di acqua, si travasa la soluzione in un imbuto a chiavetta; si decompone con 2-3 cm.^{3} di acido cloridrico al 25%, e si estrae con 25 cm.^{3} di etere. Si evapora il

(1) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 1913, XXVI, pag. 559. — Vedansi anche le memorie, sullo stesso metodo, di Bömer, di Alpers, di Fischer e Wewerinke, di Sprinkmeyer e Diedrichs (*Ibidem*, 1914, XXVII, pagine 142, 153, 361, 571) e di Vitoux e Muttelet (*Ann. d. Falsific.*, 1920, pag. 593).

liquido etereo filtrato; il residuo si secca in stufa a circa 100° per ½ a 1 ora e dopo raffreddamento si polverizza finamente.

c) *Determinazione dei punti di fusione:* si determina ora, *in condizioni identiche,* il punto di fusione dei gliceridi e degli acidi grassi preparati secondo *a*) e *b*). Per ciò si usano due tubetti ad U esilissimi, perfettamente uguali. In una delle branche di ogni tubetto si introduce la sostanza finamente polverizzata, aiutandosi con un filo di platino, in modo che formi uno straterello alto 2-3 mm.; poi si attaccano i due tubetti ad un termometro in modo che le branche contenenti la sostanza si trovino aderenti al bulbo e si scalda in bagno d'acqua; raggiunti i 50°, si fa in modo che la temperatura cresca solo di 1°.5-2° al minuto. Come punto di fusione si considera la temperatura alla quale lo straterello di sostanza diventa liquido, trasparente, limpido.

Occorre ripetere la determinazione, con nuove quantità di sostanza, e prendere la media di due osservazioni concordanti.

Coi grassi di maiale puri si trova che la differenza (*d*) fra il punto di fusione dei gliceridi (Fg) e quello degli acidi grassi (Fa), per Fg compreso fra 61° e 65°, non è mai inferiore ai limiti qui sotto indicati.

Fg	d	Fg	d	Fg	d
61°.0	5.00	62°.5	4.25	64°.0	3.50
61°.5	4.75	63°.0	4.00	64°.5	3.25
62°.0	4.40	63°.5	4.75	65°.0	3.00

Come si vede, per ogni 0°.1 la differenza *d* diminuisce di 0.05.

D'altra parte la somma Fg+2 *d* non è mai inferiore a 71 coi grassi di maiale puri.

I grassi di maiale contenenti sevo, di qualsiasi origine, sevo pressato, olii induriti, danno una differenza *d* inferiore ai limiti suindicati ed una somma Fg+2 d inferiore a 71.

ESEMPIO: Un grasso di maiale abbia dato: Fg=63°.5 ed Fa=58°; si avrà d=5.5 e Fg+2 d=74.5. Si tratterà di grasso di maiale puro.

Un altro grasso abbia dato: Fg=63° e Fa=60°.5; si avrà d=2.5 e Fg+2 d=68. Il grasso conterrà sevo (sevo pressato, olii induriti).

3. Olii e grassi vegetali – Stearina di cotone. La ricerca di questi sofisticanti si fa coi mezzi seguenti:

a) *Reazioni cromatiche.* Sono da eseguirsi: le reazioni di Bellier e di Hauchecorne (Vedi Metodi generali, pag. 428), che dimostrano la presenza di *olii di semi in genere;* la reazione di Villavecchia e Fabris per l'*olio di sesamo* (Vedi questo); le reazioni di Halphen e col nitrato

di argento secondo Armani o Tortelli-Ruggeri, che svelano l'*olio* e la *stearina di cotone* (Vedi Olio di cotone).

Per la ricerca dell'*olio di arachide* occorre la prova degli acidi arachico e lignocerinico col metodo Tortelli-Ruggeri (V. pag. 431), tenendo presente che lo strutto, specialmente se misto a sevo pressato, margarina di cotone od altri grassi concreti, è ricco in acidi grassi solidi (stearico), i quali non sono molto solubili nell'alcool; per ciò bisogna ricristallizzare più volte dall'alccool di 90° i primi cristalli che si depositano.

b) *Caratteri vari.* Sono da eseguirsi le determinazioni: dei num. di saponificazione, degli ac. vol. e di Polenske (Vedi Metodi generali, pag. 404, e Burro, pag. 380) che svelano la presenza dell'*olio di cocco* e *di palmisti* (1); del num. di iodio ordinario e di quello interno o assoluto (Vedi Metodi generali, pag. 407), che servono a confermare la presenza di *olii di semi* e a desumerne anche, presso a poco, la quantità (quando sia accertata la natura dell'olio vegetale); del potere rotatorio, per la ricerca di *grassi di Hydnocarpus* (*Maratti*) e *di Mowra* (Vedi oltre alla lettera *d*).

Sussidiariamente si può ricorrere anche alle determinazioni del grado rifrattometrico Zeiss, a 40° (V. pag. 395), del grado termico (Vedi pag. 422).

c) *Ricerca della fitosterina.* Questa ha speciale importanza nell'analisi dello strutto, perchè in base ad essa si può confermare se lo strutto fu realmente addizionato di *olii* o *grassi vegetali.*

Il grasso di maiale, come tutti gli altri grassi ed olii animali, contiene, come sostanza insaponificabile, la colesterina (circa 0.2-0.3% allo stato greggio); le sostanze insaponificabili degli olii e grassi vegetali sono invece costituite da fitosterine. La forma cristallina e il punto di fusione delle sostanze insaponificabili convenientemente purificate (Vedi Metodi generali, pag. 420) e meglio ancora il punto di fusione dei loro composti acetilici, servono a riconoscere i miscugli di colesterina e fitosterina.

Ma la ricerca della fitosterina negli strutti (in generale anche in altri grassi ed olii animali) si fa più esattamente coi due metodi seguenti, specialmente col secondo. Entrambi questi metodi hanno lo scopo di estrarre dal grasso la colesterina ed eventualmente la fitosterina e di ottenerne il composto acetilico nello stato di maggiore purezza possibile; di questo poi si determina il punto di fusione.

(1) La ricerca degli olii di cocco e palmisti si può anche fare scaldando per qualche tempo a circa 60° una parte di strutto con 2 parti di alcool di 95°, poi lasciando raffreddare, filtrando, evaporando la soluzione alcoolica, in cui si accumula la maggior parte degli olii di cocco o palmisti, e determinando nel residuo i numeri di saponificazione e di iodio. Se lo strutto è puro, la parte solubile nell'alcool ha un num. di saponificazione di poco inferiore e un num. di iodio alquanto superiore a quelli del grasso originale; se lo strutto contiene olio di cocco o di palmisti, la parte solubile in alcool ha num. di saponificazione superiore e num. di iodio inferiore.

1) *Metodo all'alcool,* secondo Forster e Riechelmann (1): 50 gr. del grasso in esame e 75 cm.^{3} di alcool di 95° si fanno bollire per 5-10 minuti in matraccio munito di refrigerante a riflusso; poi si separa il liquido alcoolico ancor caldo e si ripete la bollitura con altri 75 cm.^{3} di alcool. Si riuniscono i liquidi alcoolici, nei quali si sono accumulate le sostanze insaponificabili; si fanno bollire con 15 cm.^{3} di soluzione di idrato sodico al 30%, sino a saponificazione completa; si evapora sin quasi a secchezza e si estrae il residuo con etere. La soluzione eterea si evapora a secco e il residuo lasciato da questa si riprende con poco etere, si filtra, si evapora nuovamente; infine si scioglie il residuo in poco alcool di 95° bollente, cui è opportuno aggiungere qualche goccia di acido acetico diluito, e si fa cristallizzare.

Si ripete poi la cristallizzazione da poco alcool assoluto bollente e così si hanno le *sterine* (colesterina e fitosterine) pronte per l'esame microscopico. Dalla forma cristallina, osservata al microscopio, si può arguire, quando siasi acquistata buona pratica e fatti saggi di confronto con miscugli di composizione nota, se trattasi di colesterina pura o mista a fitosterina: le forme caratteristiche di quest'ultima si possono già scorgere nei miscugli contenenti il 5% di olii vegetali (Vedi figure a pag. 421, 422).

Dopo l'osservazione microscopica si procede alla preparazione del composto acetilico. A tal uopo si raccolgono tutti i cristallini di sterine, insieme alle ultime acque madri, in una capsulina di vetro; si evapora completamente l'alcool sul bagno maria; indi si aggiungono 3-5 cm.^{3} di anidride acetica, si copre con un vetro da orologio, si fa bollire per un istante, indi si toglie il vetro da orologio e si evapora a secco su bagno maria. Il residuo si scioglie in alcool assoluto bollente (circa 20 cm.^{3}), poi si lascia cristallizzare, a temperatura ordinaria. Quando circa $^2/_3$ dell'alcool sono evaporati, si raccolgono i cristalli entro un piccolo filtro e si lavano con 2-3 cm.^{3} di alcool di 95°. Il filtro si asciuga poi comprimendolo fra carta bibula, ed i cristalli si ridisciolgono in 5-10 cm.^{3} di alcool assoluto bollente e si fanno ricristallizzare. L'operazione si ripete per tre volte successive. Dopo la terza cristallizzazione si determina il punto di fusione dei cristallini; indi si ripetono altre due cristallizzazioni, determinando ogni volta il punto di fusione (Vedi oltre).

2) *Metodo alla digitonina* (2): si sciolgono gr. 50 del grasso in

(1) *Zeitschr. f. öff. Chem.*, 1897, pag. 10.

(2) Questo metodo si può applicare secondo le prescrizioni di MARCUSSON e SCHILLING (*Chem. Zeit.*, 1913, pag. 1001), oppure di KLOSTERMANN, di FRITZSCHE, di KLOSTERMANN e OPITZ (*Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 1913, XXVI, pag. 433 e 644, e 1914, XXVII, pag. 713). Il metodo qui descritto è desunto dai precedenti, con qualche variante che si è dimostrata assai pratica in seguito a prove fatte nel Labor. chim. centrale delle Gabelle per opera del Dr. L. SETTIMJ e Dr. G. SILVESTRI. — Sullo stesso metodo vedansi anche le memorie di MARCUSSON in *Chem. Ztg.*, 1917, pag. 577, e di PRESCHER in *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 1917, XXXIII, pag. 77 e 481.

esame in circa 120 cm.^{3} di cloroformio; si aggiungono 20 cm.^{3} di una soluzione di digitonina in alcool assoluto all'1%, si scalda a bagno maria verso 60° agitando di frequente; si lascia raffreddare, si aggiungono 2 cm.^{3} di acqua e si agita; poi si lascia in riposo per una notte. Le sterine contenute nel grasso si combinano con la digitonina, formando dei prodotti insolubili (*Digitonidi*), che si depositano al fondo della soluzione cloroformica del grasso. In seguito si filtra, si raccoglie nel filtro il precipitato, si lava bene con cloroformio e infine si fa seccare all'aria.

I digitonidi così ottenuti si fanno poi bollire, per 15-20 minuti, in matraccino munito di refrigerante a riflusso, con circa 20 cm.^{3} di anidride acetica; indi si travasa il liquido in una capsulina di vetro e si evapora a secco a bagno maria, agitando verso la fine con una bacchettina di vetro. Si ricristallizza più volte il residuo dall'alcool di 95°-96° e dopo la seconda, terza ed eventualmente quarta cristallizzazione, si determina il punto di fusione del composto acetilico così ottenuto, nel modo seguente:

Punto di fusione del composto acetilico delle sterine. Si determina in un tubetto di vetro esilissimo ripiegato ad **U**, introducendo in una delle sue branche il composto acetilico polverizzato in modo che formi uno straterello di 2-3 mm. di altezza. Il punto di fusione osservato va poi corretto mediante la formula

$$x = T + [n\ (T - t) \times 0.000154]$$

dove x = punto di fusione corretto,

T = punto di fusione osservato,

n = lunghezza della colonna di mercurio del termometro sporgente dal bagno, espressa in gradi (1),

t = temperatura media dell'aria intorno alla parte del termometro sporgente dal bagno, determinata mediante altro termometro sospeso nell'aria vicino al primo, col bulbo a metà altezza della colonna di mercurio sporgente (2).

Il punto di fusione *corretto* dall'acetilcolesterina è di 114°.3 a 114°.8; quello dell'acetilfitosterina è superiore a 125°.

d) *Potere rotatorio.* Si determina sul grasso tal quale o sulle sostanze insaponificabili da esso estratte. Nel primo caso, che serve per la ricerca del grasso Maratti, si determina il potere rotatorio del grasso in esame in soluzione benzolica, alla temp. di 20° circa, con un

(1) Per es. se il termometro è immerso nel bagno sino al grado + 5, e il punto di fusione osservato è di 115, si ha $n = 115 - 5$.

(2) Per punti di fusione compresi fra 100° e 150°, $t = 50°$ a 56°.

polarimetro a penombra ordinario. Dalla polarizzazione osservata si calcola poi il potere rotatorio specifico $[\alpha]_D^{20°}$ per mezzo della formula

$$[\alpha]_D^{20°} = \frac{100\,\alpha}{l\,c}$$

nella quale α = angolo di deviazione osservato, espresso in gradi di cerchio; l = lunghezza in dm. del tubo polarimetrico adoperato; c = concentrazione, cioè gr. di sostanza in 100 cm.^{3} di soluzione.

Per la determinazione del potere rotatorio delle sostanze insaponificabili si procede nel modo indicato da Berg e Angerhausen per la ricerca del grasso di Mowra nello strutto (1).

***

Il *Grasso di maiale* genuino non deve contenere quantità apprezzabili di acqua, nè sostanze alcaline od altre sostanze minerali, e deve essere esente di ogni grasso od olio estraneo.

I suoi caratteri fisici e chimici devono essere contenuti nei limiti indicati nella tabella XLI, secondo l'origine del grasso. Un num. di saponificazione superiore a 200, un num. di ac. vol. ed un num. di Polenske superiori ad 1, di fronte ad un num. di iodio inferiore a 45, dimostrano la presenza d'olio di cocco. Num. di iodio ordinario ed assoluto superiori ai limiti sinora accertati dimostrano la presenza di olii vegetali.

Il suo potere rotatorio specifico deve essere appena levogiro (circa — 0°.06); se risulta destrogiro, è da ritenersi presente grasso di Hydnocarpus o Maratti (velenoso), il quale ha un potere rotatorio spec. di 49° a 57°.

Non deve contenere acidi arachico e lignocerinico.

Non deve dare alcuna reazione cromatica degli olii di semi; tuttavia è da tener presente che qualche debole reazione cromatica può esser data anche da strutti provenienti da maiali ingrassati coi panelli di cotone, o di altri semi, per ciò in questi casi la prova di una vera e propria aggiunta d'olio di semi ad uno strutto si ha soltanto quando siasi anche constatata in modo certo la presenza di fitosterina.

La presenza di fitosterina è accertata quando il composto acetilico delle sterine, ottenuto come si è indicato, ha un punto di fusione corretto superiore a 115°.

Uno strutto che dia le reazioni cromatiche, ma non contenga fitosterina, non potrà ritenersi addizionato di olii vegetali.

La differenza dei punti di fusione, secondo il metodo di Bömer, deve essere tale che la somma Fg + 2 risulti di 71 o più; se è inferiore a 71 lo strutto è da ritenersi sofisticato con sevo, sevo pressato, olii induriti.

In generale, basandosi sulla differenza dei punti di fusione e sulla ricerca della fitosterina, si può venire alle conclusioni seguenti (2):

I. La differenza dei punti di fusione è normale: trattasi di strutto puro oppure sofisticato con olii vegetali. Si fa la ricerca della fitosterina (punto di fusione del composto acetilico delle sterine), la quale dimostrerà se sono presenti o no olii vegetali.

---

(1) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 1914, XXVII, pag. 723.
(2) Bömer: *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 1914, XXVII, pag. 158.

II. La differenza dei punti di fusione è inferiore a quella normale (Fg + 2 d minore di 71): si possono dare i seguenti casi:

1. Ricerca della fitosterina negativa: strutto contenente sevo, olii animali induriti o entrambi;

2. Ricerca della fitosterina positiva: può trattarsi di:

a) aggiunta di olii vegetali e di olii induriti;

b) » di sevo (sevo pressato) ed olii o grassi vegetali;

c) » » » » ed olii induriti vegetali.

GRASSO D'OSSA

Si ricava sgrassando le ossa mediante acqua, vapore o solventi (benzina, solfuro di carbonio).

Si hanno così in commercio i *Grassi d'ossa all'acqua* o *al vapore*, detti anche *Grassi d'ossa naturali*, ed i *Grassi d'ossa di estrazione*.

I caratteri esterni di questi grassi sono assai variabili: i grassi ricavati da ossa fresche e bene conservate hanno la consistenza del sevo, sono poco colorati e di odore non troppo disgustoso; quelli provenienti da ossa vecchie o alterate sono piuttosto molli, di aspetto granuloso, sono più o meno colorati dal giallo sporco al bruno, hanno odore disgustoso, talvolta molto accentuato, specialmente in quelli americani.

I loro caratteri fisici e chimici sono anch'essi variabili secondo l'origine (V. tabella XLI), come pure la loro composizione.

I grassi d'ossa all'acqua o al vapore contengono dell'acqua; quelli di estrazione possono contenere piccole quantità di idrocarburi o di altri solventi adoperati per ottenerli. Tutti poi contengono quantità variabili di sostanze insaponificabili (in parte colesterina), ossiacidi e lattoni, acidi grassi liberi, saponi di calce di magnesia, di ferro, sostanze mucillaginose, sostanze azotate, talvolta composti solforati.

L'analisi del grasso d'ossa si fa principalmente per determinarne il valore commerciale e comprende le determinazioni seguenti:

1. Determinazione dell'acqua. – Si fa come è indicato a Metodi generali, pag. 393, oppure, più esattamente, scaldando circa 10 gr. del grasso a 120°, in corrente di idrogeno, sino a peso costante.

2. Determinazione delle impurezze estranee (saponi, sostanze mucilagginose e gelatinose, ecc.). – 50 gr. di grasso si trattano con una quantità di etere o di solfuro di carbonio (1) sufficiente a sciogliere la materia grassa a freddo, si agita bene, e si lascia a sè per alcune ore (sempre a freddo). Indi si filtra per filtro tarato, si raccoglie sul filtro tutta la parte insolubile, si lava con etere sino a che questo non scioglie più nulla, si mette il filtro sopra un vetro da orologio, lo si secca a 100°

(1) L'etere di petrolio non è consigliabile, specialmente se trattasi di grassi d'ossa alla benzina.

e si pesa. Si ha così la quantità di impurezze totali (gelatina, saponi calcari, ecc.) contenute nel grasso.

Qualora non si voglia considerare fra le impurezze il grasso combinato sotto forma di saponi calcari, prima di trattare la sostanza con l'etere o col solfuro di carbonio, vi si aggiunge poco acido cloridrico concentrato e si scalda a bagno-maria per 1 ora, agitando di tempo in tempo; così i saponi calcari si trovano decomposti. Indi si procede come nel caso precedente.

3. Determinazione delle ceneri. – 10 gr. di grasso si inceneriscono cautamente e si pesa il residuo. Le ceneri dei grassi d'ossa sono costituite da ossido e poco carbonato di calcio, con piccole quantità di fosfato di calcio, di allumina, di ossido di ferro, di magnesia.

4. Titolo. – Come per il sevo, il titolo dei grassi d'ossa è dato dal punto di solidificazione degli acidi grassi liberi e si fa seguendo lo stesso metodo indicato a Sevo (Vedi pag. 460).

5. Numeri di acidità e di saponificazione. – Si determinano coi soliti metodi. L'acidità si esprime in acido oleico %.

6. Ossiacidi. – Si determinano come è indicato a Metodi generali, pag. 413.

7. Sostanze insaponificabili. – Si dosano saponificando il grasso con potassa alcoolica ed estraendo con etere la soluzione acquosa del sapone (Vedi Metodi generali, pag. 393).

8. Saggio per riconoscere i grassi d'ossa estratti con la benzina. – Secondo Gianoli (1), sono i seguenti:

a) Si distilla a lungo il grasso con una soluzione concentrata di cloruro di calcio; se trattasi di grasso alla benzina, galleggiano alla superficie del distillato delle goccioline oleose che non si sciolgono nella soda.

b) Si saponifica il grasso con soluzione alcoolica di idrato sodico, si scaccia l'alcool, si liberano gli acidi grassi, si lavano con acqua e quindi si tratta quest'acqua a caldo con ammoniaca: un intorbidamento sarà indizio di grasso alla benzina.

***

I *Grassi d'ossa commerciali* possono avere caratteri e composizione assai variabili: il loro contenuto in acqua oscilla, di solito, fra 1-3%, ma può arrivare anche sino a circa il 20%; le impurezze estranee variano da 0.5 a 3%; le ceneri anch'esse da 0.5 a 3%; il titolo dei buoni prodotti è di 36° a 44°; l'acidità può anche sorpassare il 50%; le sostanze insaponificabili variano di solito fra 0.5-2% nei grassi d'ossa di buona qualità, possono arrivare sino a 5% in quelli di qualità mediocre, ed anche al 20-25% in alcuni grassi d'in-

(1) *Ind. sapon.*, 1909, pag. 3.

fima qualità. In grassi d'ossa scadenti fu trovato sino a 15-20% di saponi calcari, sino a circa 7 % di sostanze azotate e sino a 7% di zolfo.

In generale si può tollerare: impurezze sino a 2 o 3% (saponi di calcio, magnesio, ferro, umidità, mucillaggini, alcoli superiori, idrocarburi, ecc.); ossiacidi sino al 2 %; acidità non superiore al 25 o 50 % (i massimi per i grassi alla benzina).

OLIO DI PIEDI

Si ottiene specialmente dai zoccoli di bue, ma anche da quelli di montone e di cavallo. È liquido, giallo chiaro, quasi inodoro. Congela soltanto sotto 0° (a circa — 5°). I suoi caratteri sono indicati nella tabella XLI. Contiene 0.1-0.6% di colesterina (greggia).

Ricerca delle sofisticazioni. – Può trovarsi sofisticato con olii minerali, olii vegetali, olii di animali marini. Queste sofisticazioni si scoprono con la determinazione dei caratteri ed eseguendo i saggi dei differenti olii. Gli olii minerali abbassano il p. spec., il numero di saponificazione, il numero di iodio, e si possono identificare facendo la ricerca delle sostanze insaponificabili (Vedi Metodi generali, pag. 420). Gli olii vegetali danno la reazione di Bellier e le altre reazioni generali degli olii di semi (Vedi Metodi generali, pag. 427). Per mezzo delle reazioni e ricerche speciali si possono poi identificare gli olii di colza, di cotone, di sesamo (Vedi questi olii). L'olio di piedi puro non dà alcuna reazione cromatica, nè contiene acido arachico-lignocerinico, nè acido erucico. Anche la presenza di fitosterina varrà a confermare le sofisticazioni con olii vegetali di semi (Vedi Grasso di maiale). Gli olii di animali marini innalzano il p. spec. ed il numero del iodio e si possono identificare mediante le reazioni e ricerche specifiche indicate all'art. Olii di pesce, ecc.

***

L'*Olio di piedi*, per uso di lubrificante, deve specialmente rimanere liquido e limpido a 0° per molto tempo, non deve contenere oltre il 2% di acidi liberi calcolati come acido oleico, e non deve contenere olii estranei. Una goccia stesa in strato sottile sopra una lastrina di vetro e mantenuta per 24 ore alla temp. di 50°, non deve resinificare nè disseccare, ma deve lasciarsi facilmente asportare dal vetro.

TABELLA XLI. **Caratteri di grassi ed olii di animali terrestri (1).**

NOME DEL GRASSO	Peso specifico t.	Peso specifico	Punto di fusione (gradi C.)	Punto di solidificazione (gradi C.)	Rifrazione al Burrori-fratt. Zeiss. t.	Rifrazione al Burrori-fratt. Zeiss.	Grado termico (J = app. Jean T = app. Tortelli)	Numero di saponificazione	Numero di iodio	Numero degli acidi fissi	Numero degli acidi volatili	Acidi grassi: Punto di fusione (gradi C.)	Acidi grassi: Punto di solidificazione (Gradi C.)	Acidi grassi: Num. di acetile	Acidi grassi: Num. di iodio degli acidi liquidi
Alce	15	0.962	49-52	37-38	—	—	—	195	35	—	1-2	53-55	48-50	16-17	—
Anitra domestica	—	—	36-39	22-24	—	—	—	—	58-59	—	—	—	—	—	—
Bue (Sevo di)	15 100	0.943-0.953 0.860-0.864	40-49	27-37	40	44-49	31-32 T	193-202	36-56 (40)	95-96	0.5	43-49	38-47 (42-45)	3-9	92-93
Cammello (Sevo di)	—	—	—	34-35	—	—	—	—	36-39	—	—	—	—	—	—
Cavallo (Grasso di)	15 100	0.918-0.933 0.861	25-39	20-30	—	—	53-54 T	193-200	75-95	94-97	0.4-2	36-42	30-38	6-14	—
Crisalidi del baco da seta (Grasso di)	25 40	0.920-0.927 0.910	—	0 a 10	20	76	—	190-194	111-146	—	0.6	34-37	28-35	—	—
Midollo di bue (Grasso di)	15	0.931-0.938	37-45	29-38	—	—	—	195-199	39-55	—	2	44-46	39-40	16	—
Maiale (Grasso di) (2) (*Strutto*)	15 100	0.931-0.938 0.861-0.862	36-49	26-32	40	49-52	39-40 T	195-200	46-75	95-96	—	35-47	34-40	2-6	92-110
Montone (Sevo di)	15 100	0.937-0.961 0.858-0.860	44-52	32-41	—	—	—	192-197	32-46	95-96	—	45-55	40-48	—	92-93
Oca domestica (Grasso di)	15	0.922-0.930	25-34	18-22	—	—	—	191-198	58-71	92-96	1-2	37-41	31-38	27	—
Orso (Grasso di)	15	0.913	—	9	—	—	—	203-204	80-81	—	—	—	—	—	—
Ossa (Grasso di)	15	0.914-0.916	20-30	15-25	—	—	—	170-195 (185-190)	44-75 (50)	86-94	—	30-45	28-42	11-12	—
Lardo (Olio di)	15 100	0.913-0.920 0.826	—	— 5	40	52	45-47 T	191-196	69-83 (70-75)	97-98	—	35	31	—	—
Piedi di bue (Olio di)	15 100	0.914-0.919 0.862	—	sotto 0	20	64	40-41 T	189-200	64-78	95-96	1-2	28-35	26-27	22	—
Piedi di montone (Olio di)	15	0.917-0-919	—	sotto 0	—	—	41-42 T	194-197	68-75	95	0.7	24-26	20-22	—	—
Piedi di cavallo (Olio di)	15	0.913-0-927	—	sotto 0	—	—	58-59 T	195-197	73-90	—	—	30-32	28-29	13	—
Pollo (Grasso di)	15	0.924	33-40	21-27	—	—	—	193-194	66-67	—	2	38-40	32-34	45	—
Sevo (Olio di)	15 100	0.916 0.794-0.800	—	sopra 0	—	—	—	195	50-60	—	—	34-39	—	—	—
Uova (Grasso di	15 100	0.914-0.915 0.881	22	8-10	25	68-69	47-49 J	1 4-192	64-82	95	0.4 0.7	34-39	30-35	12	—

(1) I numeri tra parentesi indicano i limiti o le medie più comuni.

(2) Gli *strutti nostrani* hanno ordinariamente num. di iodio intorno a 60 e num. di iodio degli acidi liquidi di 93-100. Gli *strutti americani* hanno num. di iodio di 65-75 e num. di iodio degli acidi liquidi di 102-110.

Olii di pesce e di altri animali marini

Questi olii si possono distinguere in tre classi: 1° *Olii di pesce*, propriamente detti, che si ricavano da aringhe, sardine, sardelle, sprotte, alose, tonni, salmoni, storioni, o più precisamente dai residui della preparazione di detti pesci; 2° *Olii di cetacei*, provenienti dai mammiferi marini, foche e balene; 3° *Olii di fegato*, che si ottengono principalmente dal fegato dei merluzzi, e più limitatamente dai fegati delle razze, dei pescicani, ecc.

Degli olii di pesci e di cetacei e di quello di fegato di merluzzo si tratta in particolare nei due articoli seguenti; qui si danno intanto alcune reazioni speciali comuni alle tre classi di olii suindicate e valevoli a distinguere tutti questi olii dalle altre sostanze grasse, sia vegetali che animali, almeno entro certi limiti.

Reazioni caratteristiche. – Queste reazioni, sulle quali per ora si può fare assegnamento, sono le due seguenti:

a) Reazione degli octobromocomposti (secondo Halphen, modif. da Lewkowitsch, Marcusson e Huber): Da 20 cm.^{3} circa di olio si estraggono gli acidi grassi nel solito modo e poi 10 cm.^{3} degli acidi grassi stessi si sbattono fortemente per qualche tempo, in un cilindro a tappo smerigliato, con 200 cm.^{3} del reattivo bromato di Halphen (28 vol. di acido acetico glaciale, 4 vol. di nitrobenzolo, 1 vol. di bromo): si produce un precipitato giallo di composti bromati. Si lascia in riposo per alcune ore; si filtra alla pompa; si lava il precipitato, raccolto sul filtro, con etere freddo, poi lo si polverizza e si fa bollire per ½ ora, con refrigerante a riflusso, con benzolo (50 cm.^{3} di benzolo per ogni gr. di precipitato): i composti octobromurati degli acidi grassi degli olii di animali marini rimangono indisciolti nel benzolo bollente. Si filtra per filtro riscaldato a vapore, ove si raccoglie il precipitato insolubile nel benzolo, si lava con altro benzolo bollente, si secca e si determina il punto di fusione, che deve essere superiore a 190° (con principio di decomposizione; annerimento). Se il punto di fusione è inferiore a 190°, si riprende il precipitato più volte con benzolo bollente sino ad ottenere una porzione fusibile sopra detto limite.

Anche con la reazione di Hehner e Mitchell (V. pag. 442) gli olii di pesci e di altri animali marini danno un abbondante precipitato di composti bromurati insolubili nell'etere, ma questo precipitato non fonde bene, si rammollisce e annerisce fra 190° e 200°.

Reazioni analoghe alle sudescritte sono date anche dagli olii seccativi di lino, noce e canapa (Vedi Olio di lino); però i composti esabromurati forniti da quegli olii sono solubili nel benzolo bollente e fondono a 175°-180° senza decomporsi.

Secondo Marcusson, con la prova dei composti octobromurati, che va fatta sempre sugli acidi grassi e non sull'olio tal quale, si può scoprire il 10% d'olii di animali marini misti con olio di lino od altri olii.

È però da tener presente che con olii di pesce e di altri animali marini raffinati e deodorizzati con sistemi speciali le prove dei composti bromurati possono riuscire incerte od anche negative. Alcuni di questi olii si possono però distinguere da altri olii animali e vegetali sia mediante la reazione di Tortelli e Jaffe (V. in *b*), che fallisce assai più raramente, sia con le determinazioni del peso specifico a 15° e della vischiosità a 20° (col vischiosimetro di Engler). Gli olii di foca inodori e la così detta *neutralina* hanno p. spec. superiore a 0.936 ed vischiosità superiore a 30 (*Chem. Zeitg.*, 1916, pag. 249).

b) Reazione di Tortelli e Jaffe. In un cilindretto di vetro graduato, a tappo smerigliato, si versano 1 cm.^{3} di olio, 6 cm.^{3} di cloroformio e 1 cm.^{3} di acido acetico glaciale; si agita, poi si aggiungono 40 goccie di soluzione di bromo in cloroformio al 10%; si riagita fortemente per un istante, si pone il cilindretto su un foglio di carta bianca e si osserva il colore del liquido contenutovi (1). Con olii di animali marini in genere, si ha una colorazione verde a riflesso giallastro o azzurrino, che si va facendo sempre più marcata nello spazio di mezz'ora; dopo volge al bruno. Con gli olii ed i grassi vegetali o di animali terrestri si hanno colorazioni giallo-chiare o giallastre che nel volgere di un'ora incupiscono e poi passano al bruno.

Affinchè la reazione riesca bene bisogna che l'olio ed i reattivi siano completamente deacquificati, i recipienti bene asciutti. Se l'olio da saggiare è molto colorato, conviene prima decolorarlo con acido solforico (2) o con soda (3).

OLII DI PESCE E DI CETACEI

Gli *Olii di pesce* propriamente detti sono quelli che si ottengono dai residui della preparazione di pesci vari (sardine, aringhe, menadi, alose, tonni, ecc.). Dai cetacei si ottengono principalmente l'*Olio di balena* e l'*Olio di foca*, nonchè quelli di delfino, di porco marino, meno comuni. Tutti questi olii, in generale, sono liquidi, spesso torbidi o con

(1) Trattandosi di olii d'animali marini inodori, o di olii induriti (idrogenati), conviene operare con 5 cm.^{3} di olio, 10 cm.^{3} di cloroformio, 1 cm.^{3} di acido acetico glaciale e 2.5 cm.^{3} di soluzione bromica (Marcusson e Huber: *Chem. Zeitg.*, 1916, pag. 249).

(2) 50 cm.^{3} di olio si trattano con gr. 0.5 di acido solforico conc., per 5-6 ore, agitando di tempo in tempo; poi si filtra per un piccolo strato di terra della Florida; si lava il filtrato con acqua bollente per deacidificarlo, e si filtra per carta in stufa a 100°.

(3) 100 cm.^{3} di olio e 5 cm.^{3} di soluzione di soda caustica al 30% si scaldano a bagno maria per ¼ di ora, agitando spesso; poi si aggiungono 50-60 cm.^{3} di soluzione satura di cloruro sodico; si riscalda a bagno maria per altri ¾ di ora, agitando; si decanta l'olio, si lava 2-3 volte con acqua calda e si filtra in stufa a 100°.

deposito concreto più o meno abbondante; sono colorati dal giallo chiaro al rosso bruno; hanno odore speciale più o meno sgradevole; ma trovansi in commercio anche degli olii raffinati e deodorizzati che non conservano quasi più traccia dell'odore specifico degli olii di animali marini. Con la potassa alcoolica danno, di solito, saponi di colore bruno. Contengono piccole quantità (0.5-2%) di sostanze insaponificabili. Sciolti in solfuro di carbonio e trattati con poco acido solforico conc., danno colorazione rosso-bruna senza traccia di violetto (Vedi Olio di fegato di merluzzo). Danno le reazioni generali degli olii di animali marini descritte precedentemente.

I loro caratteri sono indicati più avanti nella tabella XLII. La loro analisi comprende le ricerche e determinazioni seguenti:

1. Acqua, impurezze, acidità. – Si determinano nei modi indicati a Metodi generali, pag. 393 e 399.

2. Distinzione degli olii di pesci da quelli di cetacei. – Quando trattasi di olii puri dell'una o dell'altra specie si può decidere, dal num. di iodio e dal grado termico, se l'olio è di pesce oppure di balena o foca, poichè i primi hanno questi due caratteri più alti dei secondi (Vedi tabella XLII). Le mescolanze delle due specie di olii non sono riconoscibili.

La reazione con solfuro di carbonio e acido solforico serve a distinguere gli olii di pesci e di cetacei da quelli di fegato (Vedi art. seguente).

3. Ricerca delle sofisticazioni:

a) Olii minerali e di resina. Si scoprono saponificando l'olio (50-100 cm.^{3}), estraendo l'insaponificabile ed esaminando questo secondo è indicato ai Metodi generali, pag. 420.

b) Olii vegetali. Si scoprono mediante la ricerca della fitosterina col metodo della digitonina (Vedi Grasso di maiale). L'olio di cotone e quello di sesamo si possono anche identificare per mezzo delle loro reazioni cromatiche speciali (Vedi quegli olii), purchè l'olio in esame non sia troppo colorato.

OLIO DI FEGATO DI MERLUZZO

Si ricava dal fegato del Gadus morrhua L. e di altri pesci congeneri delle parti settentrionali dell'Oceano atlantico. Secondo la purezza e il colore si distingue in: *bianco* (medicinale, superiore), limpido, giallo pallido o paglierino, quasi inodoro e poco sapido; *biondo*, limpido, di colore giallo rossastro, con odore e sapore di pesce marcati; *rosso* o *bruno*, più o meno torbido, rosso brunastro, di odore e sapore di pesce sgradevoli.

TABELLA XLII. **Caratteri degli olii di animali marini (1).**

OLIO DI	Peso specifico t.	Peso specifico	Punto di solidificazione (gradi C.)	Rifrazione al Burrori-fratt. Zeiss. t.	Rifrazione al Burrori-fratt. Zeiss.	Grado termico (J=app. Jean T=app. Tortelli)	Numero di saponificazione	Numero di iodio	Numero degli acidi fissi	Numero degli acidi volatili	Acidi grassi: Punto di fusione (gradi C.)	Acidi grassi: Punto di solidificazione (gradi C.)	Acidi grassi: Num. di acetile	Acidi grassi: Num. di iodio degli acidi liquidi	Sostanze insaponificabili %
Olii di Pesci															
Alosa o Menadi (*Alosa menhaden Cuv.*)	15	0.927-0.933	—	40	71-72	123-128 J	188-193	160-179	—	2-3	—	—	—	—	0.6-2
Aringa (*Clupea Harengus*)	15	0.920-0.939	—	—	—	—	170-194	103-142	95-96	—	30-32	—	—	—	1-2
Sardina del Giappone (*Clupanodon melanostica* T. S.)	15	0.928-0.935	—	40	56-61	—	189-196	160-190	95-97	—	35-36	28-29	—	—	0.5-3
Sardina dell'India	100	0.875-0.878	—	—	—	—	193-200	154-159	—	—	—	—	—	—	—
Sardina nostrale (*Clupea sardinus*)	15	0.920-0.934	20-22	40	68-70	112-113 T	189-196	150-193	94-96	—	30-31	—	21-22	—	0.5-1.2
Sprotta (*Clupea sprottus*)	15	0.927-0.928	—	25	76	—	194-195	122-142	95	1-3	28	25-26	8-9	—	1-2
Tonno (*Thynnus vulgare, T. Schlegeli*)	15	0.932-0.933	—	20	89	—	185-186	156-199	95-96	—	31	—	22-29	—	1-2
Olio di fegato di															
Merluzzo (*Gadus morrhua*)	15	0.920-0.938	sotto o	25	75-85	102 T	171-193 (185-190)	135-182 (150-170)	95-97	0.2-0.7	21-25	13-24	19-51	—	0.3-8
Pesce cane (*Squalus spec.*)	15	0.910-0.929 (0.915-0.917)	—	—	—	90 J	146-183 (160)	90-138	97-98	1-2	—	—	66	—	10-21
Razza (*Raja batis, R. Clavata*)	15	0.928-0.931	—	—	—	—	185-186	157-190	94-95	1	—	=	10-11	—	1
Olii di Cetacei															
Balena (*Balœna mysticetus, B. Australis*)	15 100	0.916-0.930 0.872	—	25	65	75-76 T	160-202 (180-190)	90-146	93-95	1-4	14-27	10-24	11-23	148	1-4
Delfino, dal corpo (*Delphinus globiceps*)	15	0.918-0.930	—	20	65-69	—	197-231	99-127	93	11-44	—	—	—	—	2
Idem, dal capo e dalle mandibole	15	0.924-0.926	—	20	39-40	—	277-290	24-33	66	112-132	—	—	—	—	—
Foca (*Phoca spec.*)	15 100	0.924 0.930 0.873	sotto o	25	72-73	72 T	178-196	118-160	94-96	0.1-0.4	14-31	13-26	25-34	—	0.3-1
Orca (*Orca gladiator*)	—	—	—	—	—	—	208-258	63-92	—	24-88	—	—	—	—	—
Otaria (*Otaria Stelleri*)	15	0.928	—	20	80	—	189-190	156-157	—	—	29-30	—	—	—	—
Porco marino o Focena, dal corpo (*Delphinus phocaena*)	15 100	0.926-0.937 0.871	16	—	—	—	195-219	88-120	—	11-24	—	—	—	—	—
Idem, dal capo e dalle mandibole	15	0.926	—	—	—	—	253-272	21-50	68-72	94-132	—	—	—	—	16-17

È poco solubile in alcool, facilmente in etere, benzolo ed altri ordinari solventi dei grassi.

Contiene piccole quantità di sostanze insaponificabili (principalmente colesterine): 0.3-2% negli olii chiari; sino a circa 8% in quelli greggi bruni.

Contiene inoltre tracce di iodio in combinazione organica (sino a 0.04%), non estraibile coi solventi, nè con la semplice saponificazione, ma rivelabile soltanto saponificando l'olio, aggiungendo al sapone un po' di nitro, evaporando a secco, incenerendo e calcinando cautamente e ricercando lo iodio nelle ceneri coi soliti metodi.

Dà le reazioni generali degli olii di animali marini descritte a pag. 475. I caratteri dell'olio di fegato di merluzzo e degli olii di altri fegati sono riportati nella tabella XLII. Le determinazioni da farsi sono le seguenti:

1. Reazione caratteristica. - Reazione speciale di quest'olio, ma comune a tutti gli altri olii ricavati dai fegati, è la seguente: Si scioglie una goccia dell'olio in 2 cm.^{3} di solfuro di carbonio, si aggiunge una goccia di acido solforico conc. e si agita leggermente: apparisce una bella colorazione violetta purpurea, ma fugace, che passa presto al rosso bruno.

Gli olii di altri animali marini, ugualmente saggiati, non danno colorazione violetta.

2. Numero di acidità. – Si determina come è indicato a Metodi generali, pag. 399.

3. Ricerca di iodio aggiunto (inorganico). – Circa 10 cm.^{3} di olio si sbattono con altrettanta acqua; poi si separa l'acqua e si tratta con salda d'amido e poco acido nitrico conc., o acqua di cloro: se apparisce colorazione azzurra è presente iodio inorganico.

4. Punto di congelamento. – Si mantiene per qualche tempo l'olio a 0° e si osserva se si mantiene liquido o no.

5. Ricerca delle sofisticazioni. - Può trovarsi mescolato con olii di altri fegati, con olii di pesce e di cetacei, con olii vegetali e minerali.

a) Olii di altri fegati. Non si hanno sinora metodi sicuri per distinguere gli olii di fegato tra di loro e tanto meno i loro miscugli.

b) Olii di pesce e di cetacei. Non vi sono metodi sicuri per scoprire gli olii di pesce nell'olio di fegato di merluzzo. Un'aggiunta di olii di cetacei (balena, foca) si può sospettare determinando il num. di iodio, il grado termico, il grado rifrattometrico (Zeiss), i quali vengono abbassati dalla presenza di olio di balena o di foca (Vedi tabella XLII).

c) Olii vegetali e minerali. Si riconoscono nei modi già indicati all'art. precedente (Olii di pesce e di cetacei).

***

L'*Olio di fegato di merluzzo* per *uso medicinale*, secondo la Farmacopea uff. ital., IV ed., ha colore d'ambra o paglierino; raffreddato a 0° non congela, depone fiocchi di materia solida bianca; D. a 15°=0.922-0.930; num. di iodio=150-170; deve dare la reazione degli olii di fegato e non deve contenere iodio inorganico, secondo il saggio indicato al n. 3.

In quanto all'acidità si osserva che questa è bassa negli olii bianchi, specialmente in quelli detti a vapore (0.3-2% in acido oleico), ma in quelli più colorati, gialli, biondi, è abbastanza alta (sino a 8%), e negli olii bruni può giungere a circa il 30%.

Cere

Le cere sono costituite essenzialmente dalle combinazioni di alcuni acidi grassi (palmitico, stearico, cerotico, coccerinico, melissico) con alcoli superiori (cetilico, cerilico, miricilico, coccerilico, colesterina); alcune contengono anche una certa quantità di acidi liberi (cera d'api, cera carnauba) ed anche degli idrocarburi solidi (cera d'api). Vi sono cere di origine animale, come la cera d'api e quella d'insetti, il grasso di lana, lo spermaceti; altre di origine vegetale, come la cera carnauba, quella di fico, quella di okuba. Queste ultime non sono da confondersi con altri prodotti vegetali denominati cere, che sono invece dei grassi veri e proprii, come la così detta cera del Giappone, la cera di mirica (Vedi Grassi vegetali).

Le cere che hanno maggior importanza sono: la cera d'api, il grasso di lana, lo spermaceti e relativo olio, delle quali si tratta in particolare. Delle altre cere si troveranno esposti i caratteri nella tabella XLIII.

CERA D'API

La cera *greggia* (*vergine*) è colorata dal giallo chiaro al bruno; le qualità nostrali sono di colore giallo-chiaro o giallo; le cere africane e americane sono giallo-rossastre sino a brune; quelle indiane sono grigio-brune. È untuosa al tatto, molle e plastica al calore della mano; presenta frattura granulosa. Ha odore speciale che ricorda il miele e sapore leggermente balsamico.

La cera *bianca* o *imbianchita* (decolorata per azione dell'aria e della luce o con mezzi chimici) è bianca, poco untuosa, di odore poco marcato.

La cera, in genere, è quasi insolubile nell'alcool freddo; solubile in parte nell'alcool assoluto bollente, da cui si risepara per raffredda-

mento. Poco solubile nell'etere freddo; solubile nell'etere bollente, nel *cloroformio*, nel benzolo.

È costituita principalmente di acido cerotico e palmitato di miricile (Miricina); contiene inoltre acido melissico e alcool cerilico liberi e idrocarburi (3-15% secondo le provenienze).

I caratteri fisici e chimici delle cere d'api di varie provenienze sono esposti nella tabella XLIII.

La cera può trovarsi sofisticata con stearina, colofonia, paraffina o ceresina, cera cninese o d'insetti, cera carnauba, cera (così detta) del Giappone, sevo, grasso di lana, farine od amidi, sostanze minerali. Il colore ne può essere rinforzato con curcuma o con colori del catrame. Può contenere inoltre dell'acqua.

Si fanno poi delle imitazioni di cera con paraffina, ceresina e colofonia, oppure con miscugli vari di paraffina, cera carnauba, cera del Giappone, stearina, ecc., spesso tinti con colori del catrame.

Per scoprire le varie sofisticazioni ed imitazioni suindicate, bisogna fare le determinazioni di alcuni caratteri (Vedi n. 1 a 5) ed alcune ricerche speciali (Vedi n. 6 a 13), poichè si possono fare miscugli tali da presentare gli stessi caratteri della cera pura.

Quando si tratta di cera greggia (vergine), prima di procedere all'analisi (eccettuate le ricerche di cui al n. 12) è bene bollire il campione con acqua onde eliminare completamente il miele e poi filtrare a caldo la cera fusa.

1. Peso specifico. – Nel modo più esatto si determina col metodo ben noto della boccetta, ma si può anche determinare approssimativamente secondo il metodo di Hager. Si fonde la cera a mite calore e si fa colare in gocce entro alcool di 70° freddo; le perline di cera così ottenute si asciugano con carta bibula, si lasciano ben solidificare durante una notte, e poi si immergono in un alcool di p. spec. noto, per esempio 0.965, alla temperatura di 15°. Se le perle rimangono sospese in qualunque punto del liquido, vuol dire che hanno lo stesso p. spec. del liquido, cioè 0.965; se vanno al fondo o se galleggiano vuol dire che sono più dense o meno dense del liquido, quindi si ripete la prova con alcool più diluito o più concentrato sino a che trovasi quello in cui rimangono sospese; il p. spec. di questo alcool è quello della cera. Generalmente basta preparare 8-10 tipi di alcool di p. spec. crescente da 0.960 in su.

Torna anche assai comodo determinare il peso specifico della cera a 98°-100° (Vedi Metodi generali, pag. 395).

2. Punto di fusione. – Si determina nei modi indicati ai Metodi generali, pag. 397.

3. Numeri di acidità e di saponificazione. – Si possono determinare come è indicato a Metodi generali, pag. 399 e 402, con l'avver-

tenza però che la titolazione degli acidi liberi va fatta sulla soluzione alcoolica della sostanza ben calda (quasi bollente) e impiegando una soluzione *alcoolica* titolata (circa seminormale) di idrato potassico, e che, per il num. di saponificazione, bisogna far bollire la sostanza con la potassa alcoolica almeno per 2 ore a fuoco diretto su cartoncino di amianto e con refrigerante a ricadere, poichè la cera è difficilmente saponificabile.

Per determinazioni più esatte si può anche seguire il seguente metodo di Berg, modificato da Bohrisch e Kurschner: circa 4 gr. di cera, 20 cm.^{3} di xilolo (ridistillato di recente) e 20 cm.^{3} di alcool assoluto (neutralizzati) si fanno bollire con refrigerante a riflusso per 5-10 minuti; poi si titola con potassa alcoolica seminormale (indicatore fenolftaleina) e si ha così il num. di acidità. Indi si aggiungono altri 30 cm.^{3} della stessa potassa, si fa bollire per 1 ora, si aggiungono 50-75 cm.^{3} di alcool di 96° (neutralizzato), si scalda ancora per 5 minuti e si titola l'eccesso di potassa con acido cloridrico seminormale (indicatore c. s.): si ha così il numero degli eteri. Sommando il num. di acidità col num. degli eteri si ha il num. di saponificazione.

Per il giudizio su una cera (Vedi oltre) è importante conoscere num. di acidità, num. di saponificazione ed il *Numero degli eteri*, che operando nel solito modo si ottiene dalla differenza fra i due primi.

È inoltre importante il così detto *Numero di rapporto* che si ottiene dividendo il num. degli eteri per quello di acidità.

4. Numero di iodio. – Si determina nei modi indicati a Metodi generali, pag. 407.

5. Grado rifrattometrico. – Si determina col burrorifrattometro di Zeiss (Vedi pag. 395), facendo l'osservazione alla temperatura di circa 70°. Volendo poi ridurre l'osservazione alla temperatura normale di 40°, basta moltiplicare la differenza fra 70 e 40, cioè 30, per 0.53 ed aggiungere il prodotto ai gradi osservati a 70°.

6. Ricerca della stearina. – Circa gr. 3 di cera e cm.^{3} 10 di alcool di 85° si scaldano in palloncino agitando sino a che la cera sia ben fusa; poi si lascia ben raffreddare durante alcune ore, agitando spesso: in soluzione rimane soltanto la stearina (eventualmente anche la resina, Vedi oltre al n. 7). Indi si filtra e si diluisce il filtrato con molta acqua: con la cera pura il liquido rimane limpido o appena inalba; in presenza di stearina (da circa 1% in su) si osserva un forte intorbidamento o un precipitato bianco, che si può raccogliere e identificare mediante punto di fusione (53°-55°) e num. di saponificazione (195 circa), quando naturalmente siasi esclusa la resina mediante la reazione indicata al n. 7.

Esclusa la resina ed altre sostanze estranee acide solubili nell'alcool, la stearina aggiunta ad una cera si può calcolare (approssimativamente) anche dal numero di acidità, mediante la formola:

$$S = \frac{100(a - 20)}{175},$$

dove S è la stearina cercata, a il numero di acidità trovato.

Quando in una cera, o nei miscugli imitanti la cera, trovasi acido stearico e resina, è bene eliminare subito queste sostanze mediante l'alcool di 85°, poi sul residuo insolubile fare le altre ricerche e determinare i vari caratteri.

7. Ricerca della resina (colofonia). – Gr. 3-4 di cera si scaldano con alcool diluito (di 80° circa), si lascia ben raffreddare, si filtra, si evapora il filtrato e sul residuo si identifica la resina sciogliendone una piccola quantità in poca anidride acetica, poi aggiungendo 1-2 gocce di acido solforico di D. = 1.53, che produce una bella colorazione rossa violacea fugace.

Per la determinazione quantitativa si scalda circa gr. 5 della cera con alcool di 80°, si filtra a caldo e si esaurisce con altro alcool della stessa concentrazione; si evapora il liquido e nel residuo si dosa la resina coi metodi indicati all'art. Saponi (Vedi pag. 520).

8. Ricerca della paraffina e ceresina. – Per una ricerca preliminare, 5 gr. di cera, 25 cm.³ circa di potassa alcoolica ½ normale, 20 cm.³ di alcool di 95° si fanno bollire 1 ora a fuoco diretto con refrigerante a riflusso: nel caso di cera pura si ha una soluzione limpida, o quasi, che si mantiene tale anche diluendo alquanto con acqua calda: nel caso di cera mista a paraffina o ceresina, la soluzione rimane torbida ed ancora più si intorbida diluendo con acqua (1).

Per una ricerca più attendibile ed anche *quantitativa* conviene seguire il metodo di Leys (2) che è il seguente: gr. 10 di cera, cm.³ 25 di potassa alcoolica (gr. 45 per litro di alcool assoluto), cm.³ 50 di benzolo puro si fanno bollire, a fuoco diretto su cartoncino di amianto, con refrigerante a riflusso, per 20 minuti; indi si aggiungono 50 cm.³ di acqua calda e si rifà bollire per altri 10 minuti. Dopo breve riposo, il liquido si separa in due strati: uno superiore limpido giallastro (soluzione benzolica di alcoli superiori e idrocarburi), uno inferiore alquanto opalescente (soluzione idroalcoolica di sapone). Appena avvenuta la separazione netta, si toglie il liquido inferiore ancora caldo, si sostituisce con 50 cm.³ di acqua calda, si fa bollire per 10 minuti (con

(1) WERDER: *Monit. scient.*, 1901, pag. 127.
(2) *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1912, V, pag. 577.

refrigerante a riflusso), poi si toglie subito il liquido acquoso, si travasa il liquido benzolico in una capsula tarata, si lava con benzolo caldo il recipiente in cui si sono fatte le varie operazioni precedenti (1), si evapora il solvente a bagno maria, si secca il residuo a 100° e si pesa. Si ha così il peso complessivo degli alcoli superiori e idrocarburi contenuti nella cera in esame, dal quale si potrà desumere il contenuto in idrocarburi estranei, sapendo che nelle cere pure la somma di alcoli+idrocarburi non supera mai il 55% (ordinariamente oscilla intorno al 50).

Volendo, si possono poi anche separare quantitativamente, secondo Leys, gli idrocarburi dagli alcoli superiori per mezzo di un miscuglio di alcool amilico e acido cloridrico conc., in cui si sciolgono i secondi (Vedi memoria originale); oppure si può determinare il num. di acetile (Vedi Metodi generali, pag. 406) del miscuglio alcoli superiori-idrocarburi, dal quale si desume la quantità dei primi e per differenza quella degli idrocarburi, prendendo 122 come num. di acetile medio degli alcoli superiori della cera pura, come consiglia Buchner (2).

9. Ricerca della cera carnauba e cera d'insetti o chinese. – Non vi sono reazioni speciali per identificare queste cere nella cera d'api; ma quando siansi escluse altre sostanze estranee e siansi eventualmente eliminati acido stearico e resina come è indicato al n. 6, la loro presenza potrà essere confermata da un aumento del peso specifico, del punto di fusione, del grado rifrattometrico, del num. di rapporto e da una diminuzione del num. di acidità (Vedi oltre).

10. Ricerca della cera del Giappone (grasso di varie specie di Rhus), **del sevo e di altri grassi in genere.** – 1 gr. circa di cera si fonde in un tubo da saggi, vi si aggiunge un frammento di bisolfato potassico fuso e si scalda fortemente a fiamma diretta: se la cera è pura si svolgono fumi di odore piccante solforoso, se contiene sostanze grasse (gliceridi) si nota l'odore irritante caratteristico dell'acroleina (dovuta a decomposizione della glicerina) ed una striscia di carta bibula bagnata in una soluzione di nitroprussiato sodico e poca piperidina, accostata alla bocca del tubo, si tinge in azzurro violetto (3).

Constatata la presenza di gliceridi per mezzo di questo saggio, si procede alla determinazione della glicerina col metodo diretto indicato a pag. 414. La glicerina trovata, moltiplicata per 10, dà all'incirca la quantità di sostanza grassa contenuta nella cera in esame, poichè i grassi contengono, in media, circa il 10% di glicerina.

(1) È assai comodo per ciò un recipiente speciale (*Boule à decantation chaude*) ideato dallo stesso Leys e consistente in un imbuto a chiavetta schiacciato da una parte in modo da poter essere scaldato come un palloncino ordinario.

(2) *Zeitschr. f. öff. Chem.*, 1913, pag. 447.

(3) Con la cera pura la carta assume una colorazione giallastra sbiadita che però è nettamente diversa da quella data dall'acroleina.

È da tener presente inoltre che la cera del Giappone, il sevo ed altri grassi abbassano il punto di fusione e innalzano il num. di saponificazione (il sevo anche il num. di iodio) della cera (Vedi oltre).

11. Ricerca del grasso di lana e suoi prodotti (stearina o cera del grasso di lana). – Si estraggono dalla cera gli alcoli superiori ed idrocarburi nel modo indicato al n. 8 (metodo Leys) e sul miscuglio di questi si fa la reazione della colesterina con cloroformio ed acido solforico (Vedi pag. 421).

12. Determinazione dell'acqua e di impurezze estranee varie. – Gr. 5 circa del campione di cera tal quale si scaldano a 100°-105° sino a peso costante: la perdita di peso rappresenta l'acqua. Il residuo si scioglie nel benzolo caldo, e se rimane indisciolta una parte apprezzabile si filtra, si raccoglie l'insolubile nel filtro (tarato) si lava bene con benzolo caldo, si secca a 100° e si pesa.

Sul residuo insolubile nel benzolo si ricercano poi le sostanze amidacee o minerali coi soliti metodi.

13. Ricerca dei colori estranei. – Gr. 1 circa di cera finamente tagliuzzata, si sbattono con ammoniaca: in presenza di *curcuma* si ottiene una colorazione rosso-bruna.

Per la ricerca dei *colori artificiali* si estrae la cera con alcool di 90°-95°, a caldo; si raffredda bene a 15° per alcune ore, si filtra, si evapora il filtrato e sul filtrato si ricercano i coloranti artificiali (Vedi: Capitolo *Sostanze coloranti sintetiche* in questo Vol.). Di solito per tingere le imitazioni o i surrogati della cera si impiegano tracce dei così detti colori Sudan, che con acido cloridrico conc. volgono al roseo.

***

Per il giudizio sulla purezza di una *Cera* bisogna basarsi in primo luogo sui risultati delle determinazioni dei vari caratteri, tenendo conto naturalmente dell'origine e specie della cera in esame: se tutti o qualcuno dei caratteri escono dai limiti indicati nella tabella XLIII, secondo l'origine e la specie della cera, si tratterà di cera non genuina.

Un abbassamento del peso specifico indica presenza di paraffina o ceresina, acido stearico, sevo; un innalzamento presenza di cera carnauba, cera del Giappone, colofonia.

Il punto di fusione viene abbassato dalla cera giapponese, dalla stearina, dal sevo, dalla paraffina; innalzato da cera d'insetti, cera carnauba, colofonia.

Anche i num. di acidità, di saponificazione, degli eteri, di rapporto, di iodio ed il grado rifrattometrico vengono influenzati più o meno dalla presenza di sostanze estranee varie, come si scorge facilmente dallo specchietto seguente in cui sono paragonati i caratteri medi della cera vergine comune con quelli delle sostanze più ordinariamente impiegate per sofisticarla.

	Peso specifico a 15° *a*	Punto di fusione *b*	Num. di acidità *c*	Num. di saponificazione *d*	Num. degli eteri *e*	Num. di rapporto *f*	Num. di iodio *g*	Grado rifrattometrico a 40° *h*
Cera d'api . .	0.964	63°	20	95	75	3.70	10	44
Cera di insetti .	0.970	82°	0	63	63	63	—	46
Cera carnauba .	0.995	85°	4	79	75	18.75	10	66
Cera del Giapp.	0.990	53°	20	220	200	10	9	47
Stearina . . .	—	sotto 55°	195	195	0	0	—	—
Sevo	0.948	42°	4	195	191	48	40	47
Resina (colof.) .	1.100	sopra 70°	180	190	10	0.06	115	—
Paraffina . . .	0.870	sotto 65°	0	0	0	0	0	22
Ceresina . . .	0.920	sopra 60°	0	0	0	0	0	40

Bisogna però notare che si possono fare dei miscugli, con o senza cera d'api, tali che abbiano i caratteri suddetti corrispondenti a quelli della cera pura. Perciò se si può avere la sicurezza che una cera è adulterata quando i suoi caratteri sono anormali, non si può sempre dire che una cera sia pura quando i caratteri sono normali. In questi casi bisogna ricorrere alle ricerche indicate ai n. 6 a 11.

GRASSO DI LANA

Si ricava dalla lana per mezzo di lavature con soluzioni di sapone o di carbonati alcalini, oppure mediante estrazione coi solventi (solfuro di carbonio, benzina).

Il grasso greggio si utilizza specialmente per preparare lanolina e grasso di lana distillato, dal quale si ricavano l'oleina e la stearina di grasso di lana. Di questi ultimi prodotti si tratta al capitolo successivo (Prodotti industriali della lavorazione delle materie grasse); qui trattasi soltanto del grasso greggio e di quello depurato e della lanolina.

A. Grasso di lana greggio.

Ha consistenza sebacea, colore giallognolo sino a bruno, odore disgustoso speciale. È poco solubile nell'alcool, solubile in etere, cloroformio, benzina; saponifica con difficoltà. I suoi caratteri fisici e chimici sono indicati più avanti nella tabella XLIII, delle cere animali. Ha potere rotatorio destrogiro ($\alpha_D^{35°} = 6°$ a $9°$ circa, in soluzione cloroformica). Il suo num. di acidità può variare da 10 a 50 circa (5-25% di acidi liberi calcolati in acido oleico) secondo il modo di estrazione. Alla calcinazione lascia poche ceneri (1-5%).

Contiene notevoli quantità di sostanze insaponificabili (40-50%), costituite principalmente di colesterina e isocolesterina, per ciò dà la reazione cromatica di questi alcoli superiori con cloroformio e acido

solforico (Vedi pag. 421). Può contenere poi quantità variabili di acqua e di impurezze estranee diverse.

Il grasso di lana greggio si identifica facilmente dai suoi caratteri esterni e con la reazione della colesterina. Per la sua analisi basta ordinariamente determinarne il contenuto in acqua, impurezze estranee e ceneri, eventualmente il num. di acidità, il contenuto in sostanze insaponificabili, nei modi soliti (Vedi Metodi generali).

B. Grasso di lana depurato (Lanolina).

Il *Grasso di lana depurato* (anidro) ha consistenza di unguento, è attaccaticcio, colorato in giallo chiaro, poco alterabile all'aria, ed ha odore debole speciale. Può mescolarsi od emulsionarsi stabilmente con grandi quantità di acqua (sino ad oltre 100 p.); il grasso misto al 20-30% di acqua prende più specialmente il nome di *Lanolina idrata.*

È poco solubile nell'alcool freddo, assai più nell'alcool assoluto bollente; solubile in etere e cloroformio, dando però liquidi torbidicci quando contiene acqua. I suoi caratteri sono indicati nella tabella XLIII.

Versando cautamente una soluzione di gr. 0.1 di lanolina deacquificata in 5 cm.^{3} di cloroformio sopra 5 cm.^{3} di acido solforico conc., nella zona di contatto dei due liquidi si produce una colorazione rossobruna vivace che dopo 24 ore raggiunge il massimo di intensità.

Le prove più importanti da farsi sulla *lanolina*, specialmente su quella per uso farmaceutico, sono le seguenti:

1. Determinazione dell'acqua e ceneri. – 10 gr. di lanolina si scaldano a 100°-110° sino a peso costante. Poi si incenerisce cautamente, e si pesa il residuo.

2. Determinazione dell'acidità. – Si determina come è indicato a pag. 399.

Secondo la Farmacopea uff. ital., IV ed., la prova dell'acidità si fa sciogliendo gr. 2 di lanolina in cm.^{3} 20 di etere di petrolio, aggiungendo 2 gocce di soluzione di fenolftaleina e poi cm.^{3} 0.5 di soluzione decinormale di idrato sodico: il liquido deve colorarsi in rosso persistente.

3. Altre prove. – Si scalda la lanolina con soluzione acquosa di soda caustica e si nota se svolgesi odore ammoniacale. 10 gr. di lanolina si scaldano, a bagno maria, con 50 gr. di acqua: devesi formare alla superficie dell'acqua uno strato di grasso fuso, limpido e poco colorato. Con lanolina impura ottiensi invece una massa bruna, torbida e spumosa.

*
* *

La lanolina pura anidra deve contenere soltanto tracce di umidità; quella emulsionata con acqua non deve perdere più del 22% del suo peso quando venga scaldata a 100°. Entrambe inoltre non devono lasciare che tracce di ceneri (al massimo 0.05%); non devono reagire acide alla carta di tornasole e devono corrispondere al saggio della Farmacopea uff. indicato al n. 2 e scaldate con soluzione di soda caustica non devono svolgere odore ammoniacale.

SPERMACETI (Cetina).

Parte solida che si ricava per raffreddamento e pressione dell'olio contenuto nelle cavità cefaliche del Catodon macrocephalus (Capodolio) e specie affini.

Lo spermaceti raffinato o puro del commercio è in masse bianche, dure, cristalline (laminette sottili), leggermente untuose al tatto, quasi inodore; all'aria diventa giallognolo e irrancidisce.

È solubile nell'alcool bollente, dal quale cristallizza per raffreddamento; è pure solubile nell'etere, nel cloroformio, nel benzolo, nel solfuro di carbonio; pochissimo solubile nell'alcool di 98° freddo, e insolubile nell'alcool di 90° e nell'acqua.

I suoi caratteri fisici e chimici sono indicati nella tabella XLIII.

Lo spermaceti è composto, per la massima parte, di *Cetina* (etere cetilico dell'acido palmitico), fusibile a 53°.5. Contiene 50-52% di sostanze insaponificabili.

Ricerca delle sofisticazioni. – Si sofistica con ceresina o paraffina, acido stearico (stearina), sevo, cera, ma di raro, perchè un'aggiunta di sostanze estranee gli fa perdere facilmente la struttura cristallina caratteristica.

Per giudicare della purezza di uno spermaceti se ne determina il punto di fusione, i num. di acidità e di saponificazione, il contenuto in sostanze insaponificabili (Vedi Metodi generali). Le aggiunte di stearina e di cera danno numero di acidità; di sevo ed altri grassi aumentano il num. di saponificazione; di paraffina e ceresina abbassano il num. di saponificazione ed aumentano il contenuto in sostanze insaponificabili.

Sono da farsi inoltre i due saggi seguenti, prescritti dalla Farmacopea uff. ital., IV ed.

1. Solubilità in alcool. Gr. 1 di spermaceti si fa bollire con gr. 40 di alcool di 95°: devesi ottenere soluzione completa (assenza di paraffina, amido, sostanze terrose), che per raffreddamento cristallizza.

2. Ricerca dell'acido stearico. Gr. 1 si fa bollire con 50

TABELLA XLIII. **Caratteri delle cere (1).**

QUALITÀ DELLA CERA	Peso specifico t.	Peso specifico	Punto di fusione (gradi C.)	Punto di solidificazione (gr. C.)	Rifrazione al Burrorifratt. Zeiss t.	Rifrazione al Burrorifratt. Zeiss	Num. di acidità *A*	Num. di saponificazione	Num. degli eteri *E*	Num. di rapporto $\frac{E}{A}$	Num. di iodio	Sostanze insaponificabili %
Cere animali												
Cera d'api ordinaria, greggia . . . (*Apis mellifera*)	15 100	0.941-0.976 (0.964) 0.815-0.820	60.5-66-5 (63)	60-61	40	43.2-45.7 (44)	16.7-23.6 (20)	88-106 (95)	65.9-85.0 (75)	2.8-4.5 (3.7)	5.7-17.1 (10)	48-53
Id. - id. - imbianchita al sole . .	15 100	0.964-0.973 (0.966) 0.818-0.827	63-64	61-62	40	44	19-23 (20)	90-98 (95)	71-76 (75)	3.7	—	—
Id. - id. - imbianchita chimicam. .	—	—	63-64	61-62	—	—	16.8-24	93-108	71-84	3-4	1-11	—
Id. - id. - di pressione	—	—	—	—	—	—	21-22	81	59-60	3	—	—
Id. - id. - di estrazione(coi solventi)	15	0.949-0.984	59-72	—		—	15-28	64-102	49-78	2.4-3.4	—	—
Cera d'api dell'India (Cera di Ghedda), greggia . . . (*Apis dorsata, Apis florea, Apis indica*)	15	0.966	60-69 (63.64)	—	40	44-46	5-13 (7-8)	75-145 (100)	70-124 (93)	7-18 (13)	3-12 (8-9)	—
Cera d'insetti (Cera chinese) . . . . (*Coccus ceriferus* Fabr.)	15 100	0.926 0.970 (0.970) 0.810	81-83	80-81	40	46	0	63-93 (63)	63-93 (63)	63	1-2	49-50
Grasso di lana, greggio	15	0.973	39-42	—	—	—	10-50	77-146	—	—	20-35	49-50
Id. - purificato . . (*Lanolina anidra*)	15 100	0.978 0.901-0.902	36-42	38-40	—	—	0-1	98-127 (100)	—	—	10-29	—
Spermaceti	15 100	0.940-0.960 0.808-0.842	44-55	43-48	—	—	0-5	108-135	—	—	5-9	50-54
Olio di spermaceti	15 100	0.875-0.890 0.833	—	—	25	54	—	117-150 (132)	—	—	62-90 (80-81)	37-42
Olio di Balena rostrata . . . . . (*Hiperoodon rostratus*)	15 100	0.876-0.905 0.827	—	—	—	—	—	121-136	—	—	67-85	37-42
Cere vegetali												
Cera Candelilla . . (*Euphorbia antisiphilitica*)	15	0.950-0.993	67-92	64-75	—	—	10-21	47-65	34-53	—	12-20	65-77
Cera Carnauba . . (*Coripha cerifera* L.)	15 100	0.990-1.000 (0.995) 0.842	83-86 (85)	80	10	65-69	4-8 (4-5)	79-95 (79-80)	75-80 (75-76)	18.19	7-13 (10)	—
Cera di Okuba . . (dai frutti di *Myristica okuba*)	15	0.920	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cera di Palma . . (*Ceroxylon andicola*)	15	0.992-0.992	102-105	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cera di Pisang o Banano . . . . (*Musa spec.*)	15	0.965-0.970	79-81			—	2-3	109		—	—	—
Cera di Rafia . . (*Raphia Ruffia*)	15	0.950	80-82	—	—	—	—	—		—	—	—
Cera di Rhimba .	—	—	60	—	—		—		—	—	—	—

(1) I numeri tra parentesi indicano i limiti e le medie più comuni.

cm.³ di alcool di 90° e gr. 1 di carbonato sodico secco, poi si filtra: il filtrato, acidificato con un acido diluito, deve diventare appena opalescente; se precipita è presente acido stearico.

***

Secondo la Farmacopea uff. ital. IV ed., lo spermaceti puro non deve avere odore di pesce; deve avere un peso specifico di 0.940-0.950; deve fondere a 50°-54° e ricristallizzato dall'alcool a 54°-55°; la soluzione alcoolica non deve avere reazione acida; deve corrispondere ai saggi 1 e 2 sudescritti.

OLIO DI SPERMACETI

Parte liquida dell'olio contenuto nelle cavità cefaliche del capodolio e specie affini.

L'olio di spermaceti raffinato ordinario del commercio è liquido, quasi incoloro o giallo chiaro, scorrevole, quasi inodoro.

È una cera liquida, essendo costituito, per la massima parte, dagli eteri di uno o più alcoli superiori con acidi grassi della serie dell'acido oleico (acido fisetoleico). Contiene 37-45% di alcoli superiori (sostanza insaponificabile) e circa 60% di acidi grassi combinati ai detti alcoli; contiene quantità piccolissime di acidi liberi (0.1-0.4%) e irrancidisce difficilmente. I suoi caratteri sono indicati nella tabella XLIII.

Ricerca delle sofisticazioni. – Si sofistica di frequente con olii minerali e con olii grassi. Tali sofisticazioni si possono scoprire mediante le determinazioni del peso specifico, dei num. di saponificazione e di iodio, delle sostanze insaponificabili, attenendosi al criteri seguenti:

1. Olii minerali. Abbassano il num. di saponificazione ed aumentano il contenuto in sostanze insaponificabili.

Facendo poi bollire l'insaponificabile con anidride acetica e poi raffreddando, gli olii minerali si separano quasi totalmente dal liquido.

2. Olii grassi. Innalzano il peso specifico e il num. di saponificazione; diminuiscono il contenuto in sostanze insaponificabili. Si riconoscono poi dalla presenza di glicerina nel modo indicato a Cera, n. 10.

Capitolo IX.

PRODOTTI INDUSTRIALI

DELLA LAVORAZIONE DELLE MATERIE GRASSE

I prodotti industriali più importanti che si ricavano dalla lavorazione delle materie grasse sono: l'olio di lino cotto, gli olii ossidati, gli olii induriti o idrogenati, gli olii per rosso turco, l'oleina, la stearina il degras, le candele, i saponi, la glicerina.

I metodi di analisi di queste materie sono, in gran parte, quelli stessi che si usano per l'analisi delle sostanze grasse; sono, cioè, fondati principalmente sulle determinazioni dei vari caratteri (p. spec., punto di fusione, numeri di acidità, di saponificazione, di iodio, ecc.), per le quali si usano gli stessi metodi già descritti nel capitolo precedente, a Metodi generali. Le eventuali ricerche speciali saranno descritte negli articoli che seguono.

OLIO DI LINO COTTO

L'olio di lino cotto è fluido, ma più spesso o vischioso di quello crudo, ha colore giallo più o meno bruniccio o bruno, odore speciale; ma se ne ottengono anche tipi molto spessi, quasi pastosi, di colore bruno con fluorescenza verdognola, con odore molto marcato.

L'olio di lino cotto, in generale, si distingue da quello ordinario o crudo per l'aspetto, l'odore, il peso specifico elevato (da 0.937 sino a 0.99), per la presenza di seccativi (salvo quello cotto senza seccativi, che però si distingue facilmente per gli altri caratteri) e specialmente per la facilità con la quale si essicca.

L'olio di lino cotto può trovarsi misto o sofisticato con resina, olio di resina, olii minerali, olii di pesce o di cetacei, olii vegetali vari (colza, soia, ecc.). La sua analisi comprende principalmente le determinazioni ed i saggi seguenti:

1. Determinazioni del Peso specifico - Num. di iodio - Num. di saponificazione - Num. di acidità. – Si eseguiscono secondo i soliti metodi indicati al capitolo precedente, Metodi generali.

2. Ricerca di olii estranei. – Si fa nei modi indicati per l'analisi dell'olio di lino ordinario (Vedi pag. 443).

3. Ricerca di sostanze insaponificabili e di olii volatili. – Alcuni gr. di olio si saponificano con potassa alcoolica nel solito modo, poi si diluisce con 2-3 vol. di acqua: se l'olio è puro si ha una soluzione chiara o con qualche leggero fiocco di idrossido di piombo o di manganese (se contiene seccativi); se l'olio contiene olii minerali o di resine, si ha una soluzione torbida.

Distillando l'olio in corrente di vapore, nel distillato si possono ottenere essenza di trementina o benzina eventualmente presenti nell'olio stesso.

La determinazione quantitativa delle sostanze insaponificabili si fa coi metodi descritti a pag. 420.

4. Ricerca della resina. – Si sbatte l'olio in esame con un vol. uguale di alcool di 70° circa, si separa il liquido alcoolico, si evapora e sul residuo si ricerca la resina sciogliendone una piccola quantità in poca anidride acetica, poi aggiungendo 1-2 gocce di acido solforico di D. = 1.53: in presenza di resina si produce una colorazione rosso-violacea fugace.

Naturalmente gli olii cotti coi resinati contengono piccola quantità di resina dovuta al seccativo. Un'aggiunta di resina potrà ammettersi solo quando l'estratto alcoolico sia abbondante e il numero di acidità dell'olio in esame sia elevato (almeno superiore a 12, Vedi oltre).

5. Ricerca del seccativo. – Si fa sulle ceneri dell'olio in esame, oppure sciogliendo questo in etere, sbattendo con acido nitrico diluito e ricercando il metallo nella soluzione nitrica coi soliti metodi dell'analisi qualitativa. Si ricercano: piombo, manganese, calcio, zinco, cobalto.

6. Prova della seccatività. – Una goccia di olio si spalma uniformemente sopra una lastrina di vetro di 5 × 10 cm. di lato e si lascia a sè in ambiente riparato dai raggi diretti del sole, ad una temperatura di 15°-20°. Di tempo in tempo si prova come procede l'essiccazione toccando fortemente con un dito lo straterello oleoso: l'essiccazione sarà completa quando non si avvertirà più alcuna aderenza fra il dito e la superficie spalmata d'olio.

Poi si scalda a 100° e si osserva se si producono screpolature.

Inoltre si mescolano intimamente 25 p. di olio con 20 p. di bianco di zinco o di minio e con la pasta così ottenuta si spalma una lastrina di ferro, che poi si lascia essiccare come nel caso precedente.

*
* *

Un buon *Olio di lino cotto* deve soddisfare ai requisiti seguenti:

Quello cotto a temperatura moderata deve essere poco colorato, e, mescolato con bianco di piombo o di zinco puri, deve dare una pasta perfettamente bianca.

Il suo *peso specifico* non deve essere inferiore a 0.935. Ordinariamente è compreso fra 0.935-0.948, ma l'olio scaldato a temperatura molto elevata (doppio cotto, bruciato), può arrivare anche sino a 0.99. La presenza di olii estranei (vegetali, animali, minerali) abbassa il peso specifico.

Il *num. di iodio* può variare da 150 a 172 negli olii cotti chiari; in quelli fortemente cotti e spessi può discendere anche sino a 70.

Il *num. di saponificazione* deve essere compreso fra 190-195. La presenza d'olio di colza e specialmente di olii minerali o di resina abbassa questo numero.

Il *num. di acidità* non deve superare 12 (ordinariamente sta fra 7 e 10). La presenza di resina libera lo innalza.

Non deve contenere *olii estranei*, nè *resina* libera.

Il contenuto in *sostanze insaponificabili* non deve superare il 2% al massimo.

La quantità di *essiccativo* deve essere tale che l'olio non lasci oltre 1% di ceneri.

Alle *prove di seccatività* gli olii chiari devono disseccare completamente entro 24 ore; quelli scuri entro 12 ore. Dopo il riscaldamento a 100°, lo straterello secco non deve presentare screpolature e deve potersi staccare in scaglie quando lo si raschi con un coltello. Impastato col bianco di zinco o col minio, deve essiccare completamente entro 36 ore.

OLII OSSIDATI
(Olii soffiati).

Si ottengono facendo passare una corrente d'aria attraverso un olio grasso, alla temperatura di 70° a 120° circa, sino a che l'olio sia diventato spesso e vischioso presso a poco come l'olio di ricino. A questo scopo si usano ordinariamente gli olii di colza, di cotone, di maiz, di piedi e di pesce.

Gli olii soffiati, in genere, sono liquidi densi, vischiosi, di colore rosso-bruno, con odore speciale (di olio cotto). In confronto con gli olii originali corrispondenti, essi presentano peso specifico, grado rifrattometrico, num. di saponificazione più elevati; num. di iodio più basso (Vedi tabella XLIV). Essi inoltre contengono notevoli quantità di ossiacidi ed è loro caratteristica fornire acidi grassi di colore bruno cupo (quasi nero negli olii soffiati di pesce), solo parzialmente solubili in etere di petrolio (per la presenza di ossiacidi).

L'analisi di questi prodotti può riguardare principalmente i due casi seguenti:

1. Origine dell'olio soffiato. – È difficile accertare la natura dell'olio originario da cui proviene un olio ossidato; le reazioni cromatiche specifiche di alcuni olii vegetali e animali non si manifestano più quando gli olii sono stati ossidati; gli olii di animali marini ossidati non

forniscono più composti bromurati insolubili. Per orientarsi approssimativamente sono da tener presenti i criteri seguenti.

Gli acidi grassi dell'olio ossidato di *colza* sono liquidi e i loro sali di piombo sono per la massima parte solubili nell'etere.

Gli acidi grassi dell'olio ossidato di *cotone* sono solidi e i loro sali di piombo sono parzialmente solubili in etere.

Gli acidi grassi degli olii ossidati di *pesce* sono nerastri. Saponificando questi olii si separa una sostanza nera peciosa insolubile nella potassa, nell'alcool, nell'etere, simile alla linossina dell'olio di lino. Tale fatto non avviene con gli olii soffiati vegetali e di piedi. Infine gli olii soffiati di pesce sono quelli che presentano la massima densità accompagnata dal più alto numero di iodio.

Gli olii ossidati di *piedi* presentano invece un peso specifico quasi uguale a quello degli olii ossidati vegetali, ma un numero di iodio minore.

Nella tabella XLIV sono indicati, come esempi, i caratteri di olii vegetali, di piedi e di pesce, ossidati, di confronto coi caratteri dei rispettivi olii originari. I limiti entro i quali oscillano questi caratteri dipendono dal minore o maggior grado di ossidazione subita.

Tra i caratteri poi degli olii naturali e quelli degli olii ossidati esiste una qualche relazione, che varia con regolarità approssimativa secondo il grado di ossidazione raggiunto. Tale relazione è specialmente notevole tra peso specifico e grado rifrattometrico e tra peso specifico e num. di iodio, tanto che in base ad essa si può calcolare all'incirca il grado rifrattometrico ed il num. di iodio dell'olio originale dal peso specifico e dal grado rifrattometrico e dal num. di iodio dell'olio ossidato. Per ciò si può, con sufficiente probabilità, arguire se l'olio ossidato in esame è stato preparato con olii di pesce o di piedi o con olii vegetali.

Il grado rifrattometrico dell'olio originale si calcola facendo la differenza tra il peso spec. dell'olio ossidato in esame e 0.920 (peso spec. medio degli olii contemplati nella tabella XLIV), dividendo questa differenza per 5, moltiplicando il quoziente per 1000 e sottraendo il numero così ottenuto dal grado rifrattometrico dell'olio ossidato in esame.

Il num. di iodio dell'olio originale si calcola facendo la differenza tra il peso spec. dell'olio ossidato in esame e 0.920, moltiplicando per 1000 ed aggiungendo il numero così ottenuto al num. di iodio dell'olio in esame (1).

(1) Armani e Guareschi: Contributo allo studio degli olii ossidati (*Ann. Labor. chim. centr. Gabelle* vol. VI, pag. 435).

Tabella XLIV.

Esempi di caratteri di Olii ossidati.

CARATTERI	Olio di Colza		Olio di Cotone		Olio di Piedi		Olio di Pesce	
	naturale	ossidato	naturale	ossidato	naturale	ossidato	naturale	ossidato
Peso specifico a 15°	0.912–0.917	0.925–0.977	0.922–0.925	0.945–0.979	0.921	0.928–0.972	0.925	0.957–0.985
Grado rifrattometrico Zeiss a 15°	68–69	71–80	68	73–81	62	64–74	78	83–91
Num. di saponificazione	170–181	187–268	191–198	204–226	194	200–242	190–191	203–248
Num. di iodio	94–106	88–46	106–110	81–50	71	62–33	134	101–73
Num. di iodio degli acidi liquidi	120–121	106–67	148	121–90	98	87–53	172	135–107
Ossiacidi insol. in etere di petrolio %	0	20–28	0	26–29	—	—		—

2. Miscugli di olii soffiati con olii minerali. – I miscugli di olio minerale pesante ed olio ossidato (5 a 30% circa) costituiscono buoni lubrificanti per macchine marine.

Tali prodotti si riconoscono all'odore e al saggio seguente: gr. 10 dell'olio in esame si saponificano con 25 cm.^{3} di potassa alcoolica nel solito modo, scaldando per mezz'ora a bagno maria con refrigerante a ricadere e agitando spesso; poi, senza evaporare l'alcool, si travasa il tutto in un imbuto a chiavetta, si diluisce con 150 cm.^{3} di acqua, si agita dolcemente e con precauzione, si lascia in riposo, e quando il liquido si è nettamente diviso in due strati si toglie lo strato acquoso inferiore, si raccoglie a parte l'olio minerale sovrastante (aiutandosi con un po' di etere), lo si secca a 100° e si pesa.

D'altra parte si acidifica il liquido acquoso e si separano gli acidi grassi: questi devono presentare i caratteri degli acidi d'olii ossidati, cioè essere bruni e non completamente solubili nell'etere di petrolio.

OLII INDURITI O IDROGENATI

Prodotti che si ottengono sottoponendo gli olii grassi liquidi, vegetali o animali, all'azione dell'idrogeno ad una temperatura di 130°-140°, in presenza di una sostanza catalitica, ordinariamente nichelio ridotto, finamente suddiviso, od anche palladio, platino, ossidi metallici vari.

Gli acidi grassi liquidi non saturi (oleico, linoleico, ecc.) dei gliceridi degli olii suddetti si trasformano in acido stearico solido, e così gli olii stessi diventano solidi.

Questi prodotti si ottengono ordinariamente idrogenando gli olii di animali marini (in ispecie olio di balena); ma si preparano anche partendo da olii vegetali (cotone, soia, ricino, ecc.).

Si mettono in commercio sotto i nomi di *Talgol* e *Candelite* (da olii di balena e di pesce), *Coryphol* (da olio di ricino), *Durotol, Talgite, Crisca, Peanut-oleo* e *Peanut-margarine* (da olio di arachide), *Sesame-oleo* e *Sesame-margarine* (da olio di sesamo).

Gli olii induriti sono solidi, di consistenza variabile da quella di uno strutto o del sevo ordinario a quella della cera carnauba (dura, fragile), secondo il grado di idrogenazione subito, dal quale del resto dipendono anche gli altri caratteri di questi prodotti. Sono bianchi o giallognoli. Hanno odore simile a quello del sevo animale e che non ricorda affatto quello dell'olio originale. Sono insipidi o quasi.

I loro punti di fusione, grado rifrattometrico, numeri di saponificazione, di iodio, ecc., sono indicati nella tabella XLV alla fine di

questo articolo, dalla quale si rileva che l'idrogenazione non altera sensibilmente il num. di saponificazione, mentre fa diminuire notevolmente il num. di iodio (sino a poche unità se l'idrogenazione fu molto spinta), abbassa il grado rifrattometrico, altera di poco il num. di acetile.

Notevole è il fatto che il punto di fusione degli olii induriti è più alto del punto di fusione dei rispettivi acidi grassi.

Gli olii idrogenati sono poi solubili negli ordinari solventi dei grassi (etere, benzina, cloroformio, ecc.).

Essi danno le reazioni cromatiche generali degli olii originali, presso a poco come questi, e cioè: le reazioni di Hauchecorne, di Heydenreich, di Bellier se provengono da olii vegetali; di Tortelli e Jaffe se provengono da olii di animali marini. Non danno la reazione degli octobromuri di Halphen per gli olii di animali marini (Vedi pag. 475) nè le reazioni di Halphen e di Milliau per l'olio di cotone.

È però da tenere presente che anche le suddette reazioni dipendono dal grado di idrogenazione, così che negli olii fortemente idrogenati le reazioni generali riescono assai affievolite o alterate, mentre con l'olio di cotone poco idrogenato (per es. con num. di iodio non inferiore a 70) riescono ancora positive, sebbene deboli, le reazioni di Halphen e col nitrato di argento.

Negli olii idrogenati si trovano inalterate le sostanze insaponificabili (fitosterine o colesterine) degli olii originari. Vi si trovano inoltre, ordinariamente, tracce del catalizzatore (per lo più nichelio).

Le ricerche analitiche da farsi riguardo questi prodotti sono le seguenti:

1. Caratteri ed origine. – Fra i caratteri degli olii induriti hanno speciale importanza, oltre quelli organolettici, il punto di fusione, il punto di solidificazione degli acidi grassi (titolo), i num. di acidità, di saponificazione, di iodio.

Per riconoscere l'origine di un olio indurito, bisogna ricorrere alla estrazione delle sostanze insaponificabili (sterine) contenutevi ed alla loro identificazione (Vedi Grasso di maiale): gli olii induriti animali contengono colesterina, quelli vegetali contengono fitosterina.

2. Ricerca delle tracce di catalizzatore. – Si fa nel residuo dell'incenerazione di una certa quantità (almeno 20 gr.) del grasso, coi soliti metodi dell'analisi qualitativa. La ricerca del nichelio (catalizzatore più comune) si può fare anche nel modo seguente, secondo Fortini.

5-10 gr. del grasso si scaldano per mezz'ora a bagno maria, con altrettanto acido cloridrico concentrato, agitando spesso e fortemente; poi si filtra l'acido per filtro bagnato, in una capsula, si evapora a secco,

e il residuo si bagna con qualche goccia di una soluzione alcoolica all'1% di dimetilgliossima: in presenza di nichelio si ottiene una colorazione rossa, che si fa anche più evidente alcalinizzando leggermente con una goccia di ammoniaca diluita.

Se il residuo dell'acido è molto colorato, è bene ridisciogliere in poca acqua e decolorarlo con nero animale.

TABELLA XLV.

Caratteri di Olii idrogenati.

PRODOTTI	Punto di fusione	Punto di fusione degli acidi grassi	Punto di solidificazione degli acidi grassi	Num. di acidità	Num. di saponificazione	Num. di iodio	Num. di iodio degli acidi liquidi	Num. di acetile	Grado rifrattometrico Zeiss a 60°
A) *Preparati nell'industria:*									
Talgol (da olio di balena) . .	43° (1)	41°	35-76°	8	199	61	117	14	—
Candelite (da olio di balena)	55° (2)	54°	50°	5	191	4	—	—	—
Coryphol (da olio di ricino).	81° (3)	75°	68°	3	180	18	—	125	—
Durotol	46° (circa)	—	—	—	—	—	—	—	—
B) *Prep. in laboratorio* (4):									
Olio indurito di balena . .	52-53°	49°	44°	1	170	29	78	—	39
Id. di spermaceti.	50°	48°	39°	1	132	17	—	—	29.5
Id. di cotone . .	59°	57°	50°	0.2	192	41	105	—	—
Id. di kapok . .	55°	53°	48°	—	191	32	—	—	42
Id. di soia . . .	68°	66°	61°	1	191	15	—	—	—

OLIO PER ROSSO TURCO

Si ottiene trattando l'olio di ricino con l'acido solforico, eliminando poi l'eccesso di acido mediante lavatura con acqua e soluzione di solfato sodico, infine saturando più o meno completamente con ammoniaca o soda. Esso è quindi costituito essenzialmente da *Solforicinato di ammonio* o da *Solforicinato di sodio* per lo più contenente anche del solfato di ammonio o di sodio.

È un liquido limpido, giallo, con odore di olio di ricino. Mescolato con una piccola quantità di acqua, si scioglie; indi, seguitando ad aggiungere acqua (10 volume di acqua per 1 vol. di olio), si ottiene una emulsione bianca, perfetta e persistente per alcune ore, la quale pre-

(1) In commercio trovasi *Talgol* a p. f. = 35-40° e *Talgol extra* a p. f. = 40-47°.
(2) In commercio trovasi *Candelite* a p. f. = 48-50° e *Candelite extra* a p. f. 50-55°.
(3) *Coryphol* commerciale a p. f. = 79-82°.
(4) Analisi di MELLANA E. in *Ann. Labor. chim. centr. Gabelle*, vol. VII, pag. 415.

senta una reazione leggermente acida alla carta di tornasole. I solforicinati saturati completamente con ammoniaca o soda si sciolgono però nell'acqua, in qualunque proporzione; ma basta aggiungere alla soluzione qualche goccia di acido acetico, sino a reazione leggermente acida, per ottenere un'emulsione. Aggiungendo un eccesso di acido o di cloruro sodico, tanto alla emulsione che alla soluzione di un solforicinato, si separa uno strato oleoso. I solforicinati si sciolgono poi completamente nell'ammoniaca, e la soluzione non si intorbida per diluizione con acqua. Con alcool danno soluzione completa.

L'olio per rosso turco genuino viene talvolta sostituito con preparati analoghi a base di olii di oliva, di arachide, di cotone, di resina o di acido oleico solfonati; non di raro viene anche sofisticato con olio minerale.

Sotto i nomi di *Tetropol, Terpinopol, Vitranol, Perturkol, Benzinisol,* trovansi in commercio dei preparati a base di solforicinati con aggiunta di tetracloruro di carbonio, tetracloroetano, olio di trementina, benzina, alcool.

È inoltre da tener presente che a base di solforicinati o solfooleati sono anche alcuni olii emulsivi per lubrificazione, dei quali si tratta al Capitolo Olii minerali (V. Vol. I, pag. 655).

L'analisi dell'olio per rosso turco comprende le determinazioni e ricerche seguenti, fra le quali hanno speciale importanza, per la valutazione del prodotto, quelle indicate ai n. 3 e 6.

1. Natura del solforicinato. – 2-3 cm.^{3} di sostanza si fanno bollire con un eccesso di soluzione di idrato sodico: se svolgesi forte odore di ammoniaca si tratta di solforicinato ammonico.

Se questo saggio riesce negativo, si può ritenere senz'altro che si tratta di solforicinato sodico.

2. Solubilità ed emulsività. – 2-3 cm.^{3} dell'olio in esame e altrettanta acqua devono dare soluzione completa; aggiungendo poi circa 10 vol. di acqua, devesi ottenere un'emulsione omogenea persistente, di reazione leggermente acida.

Con ammoniaca diluita devesi avere soluzione completa che si mantenga limpida anche diluendo con molta acqua.

3. Determinazione del grasso totale. – In un matraccio conico si pesano 10 gr. dell'olio in esame (1), vi si aggiungono 50 cm.^{3} di acqua, si scalda alquanto, poi si aggiungono 25 cm.^{3} di acido cloridrico diluito (1 : 5), si fa bollire per 3-5 minuti (sino a che il grasso fuso sia limpido), si lascia raffreddare, si travasa in un imbuto a chiavetta, si

(1) Se il solforicinato contiene liquidi volatili bollenti sopra 100° (composti clorurati del carbonio, olio di trementina: V. al n. 9), bisogna eliminare questi liquidi con una preventiva distillazione in corrente di vapore d'acqua.

lava il matraccio con poca acqua e con 200 cm.^{3} di etere, che si versa anch'esso nell'imbuto a chiavetta; si sbatte fortemente, poi si lascia in riposo, si toglie il liquido acquoso acido e si lava il soluto etereo per tre volte con 15 cm.^{3} di acqua per volta, riunendo queste acque di lavatura al precedente liquido acquoso acido e conservando il tutto per la determinazione dell'acido solforico (Vedi al n. 4). Infine si versa la soluzione eterea in matraccio conico, si distilla la maggior parte dell'etere; il residuo si travasa in un bicchiere tarato, si lascia evaporare il rimanente etere, si essicca per 1-2 minuti a fiamma diretta (passeggiando una fiamma moderata sotto il bicchiere sino a che il grasso cessa di schiumeggiare), poi in stufa a 105° per mezz'ora e si pesa.

Il peso del grasso così trovato, moltiplicato per 10, dà il grasso totale % contenuto nell'olio in esame.

Il grasso stesso serve poi per la ricerca della natura dell'olio di cui al n. 6.

4. Determinazione dell'acido solforico. – Al liquido acquoso acido separato dal grasso totale nel modo descritto al num. precedente, si aggiunge cloruro di bario, poi si raccoglie e si pesa il solfato di bario e da questo si calcola l'SO_3 contenuta in 100 gr. dell'olio in esame. Si ha così l'*acido solforico totale*, espresso in SO_3.

D'altra parte si determina l'*acido solforico allo stato di solfato ammonico o sodico*, trattando 10 gr. dell'olio in esame con una soluzione satura di cloruro sodico (ben esente di solfati), filtrando, per filtro bagnato, lavando bene con altra soluzione satura di cloruro sodico, diluendo il filtrato e precipitando in questo i solfati mediante il cloruro di bario.

Sottraendo poi l'SO_3% allo stato di sale ammonico o sodico dall'SO_3% totale, si ha l'*acido solforico* (in SO_3) *allo stato di solforicinato*, il quale, moltiplicato per 4.725, dà il contenuto % di *acido solforicinoleico* nell'olio in esame.

5. Determinazione del grasso neutro. – Gr. 30 dell'olio in esame si sciolgono (entro imbuto separatore) in 50 cm.^{3} di acqua, 20 di ammoniaca e 30 di glicerina; si agita il tutto per due volte consecutive con 100 cm.^{3} di etere per volta; i soluti eterei, riuniti, si lavano più volte con acqua, indi si distillano: il residuo si secca a 100° e si pesa.

Il peso di questo residuo, moltiplicato per 100 e diviso per 30, dà il % di grasso neutro contenuto nell'olio in esame.

6. Natura dell'olio. – Per accertare se un olio per rosso turco fu preparato con olio di ricino, oppure con altri olii, o fu eventualmente sofisticato con olio minerale, si esamina il grasso totale ottenuto nel modo descritto al num. 3.

Su questo grasso si determinano, innanzi tutto, i num. di iodio e di acetile: un num. di iodio superiore a 70 e un num. di acetile inferiore

a 140 dimostrano senz'altro che l'olio in esame non proviene da puro olio di ricino. Si possono poi fare le reazioni cromatiche specifiche di alcuni olii (cotone, sesamo).

È anche da notarsi che gli olii emulsivi preparati con olio di oliva, di cotone, di colza, di sesamo e simili, di solito non danno con l'alcool una soluzione limpida, come la dà l'olio emulsivo di ricino puro.

Per la ricerca di olii minerali o di resina si fa il saggio della saponificazione (V. Cap. precedente, pag. 420).

7. Determinazione dell'ammoniaca o della soda. – 7-10 gr. dell'olio in esame si sciolgono in poco etere, e la soluzione si estrae per quattro volte successivamente con acido solforico diluito (1 p. di acido conc. e 6 p. di acqua). I liquidi acidi (riuniti) si distillano poi con un eccesso di idrato sodico, se trattasi di solforicinato ammonico, e si fa assorbire l'ammoniaca da un acido titolato; oppure si evaporano a secco, se trattasi di solforicinato sodico, si calcina il residuo e si pesa la soda allo stato di solfato.

8. Ricerca del ferro. – Si sbatte l'olio con acido solforico diluito e poche gocce di soluzione di prussiato giallo, indi si aggiunge etere, si sbatte ancora e si lascia il tutto in riposo. Se vi è ferro presente, si forma un anello turchino più o meno appariscente nella zona di contatto dei due liquidi.

9. Ricerca di liquidi volatili. – La presenza di liquidi volatili (composti clorurati del carbonio, olio di trementina, benzina, alcool) in un solforicinato si avverte all'odore. Per la loro ricerca si fa una prova di distillazione preliminare a fuoco diretto (con piccola fiamma) o in bagno di sabbia, per accertare se il liquido volatile bolle sotto o sopra 100°. Nel primo caso si distilla direttamente una quantità misurata di olio; nel secondo caso si procede alla distillazione in corrente di vapor d'acqua.

In ogni caso si raccoglie il distillato in un cilindro graduato e si procede alla sua identificazione come nel caso delle vernici (V. questo Vol. al Cap. Vernici, Analisi chimica, n. 1 - Esame del solvente volatile).

***

I buoni *Olii per rosso*, preparati con olio di ricino, contengono, di solito, da 45 a 60% di sostanza grassa totale (il resto è acqua); ma se ne trovano anche di più concentrati con 85-90% di grasso (olii doppi). Gli olii per rosso con circa 45% di materia grassa hanno un p. spec. a 15° di 1.017 a 1.035. La maggior parte della sostanza grassa è costituita da solfoacidi insolubili, una piccola parte di solfoacidi solubili; il grasso neutro vi è contenuto solo in piccola proporzione (1-2%). La presenza del ferro è da escludersi.

OLEINA
(Acido oleico).

È costituita dagli acidi grassi liquidi (prevalentemente acido oleico), più o meno completamente separati dagli acidi solidi, che si ricavano dal sevo animale, dal grasso d'ossa, dal sevo vegetale, dall'olio di palma e da altri grassi. Secondo il modo di preparazione, distinguesi in *Oleina di saponificazione* e *Oleina di distillazione*. Quest'ultima, a differenza della prima, contiene generalmente degli idrocarburi dipendenti dal metodo di sua preparazione. In ogni caso è un liquido giallo-bruno sino a rosso-bruno, con odore speciale, facilmente solubile nell'alcool di 85°, nell'acido acetico, nell'etere di petrolio.

Le determinazioni più importanti da farsi sulle oleine commerciali sono le seguenti:

1. Numeri di acidità, di saponificazione, degli eteri e di iodio. – Si determinano coi soliti metodi già descritti al capitolo precedente. Il numero degli eteri, diviso per 2, dà il contenuto in grasso neutro. Comunemente il contenuto in acidi liberi (calcolato come acido oleico) chiamasi *Grado* o *Titolo* dell'oleina.

2. Sostanze insaponificabili. – Come saggio preliminare per la ricerca di queste sostanze si può fare il saggio seguente: 6-8 gocce di oleina e 5 cm.^{3} di potassa alcoolica seminormale si fanno bollire per 2 minuti in un tubo da saggio; poi si diluisce con 15 cm.^{3} di acqua: con oleina pura si ha un liquido limpido o appena albescente (oleina di distillazione), mentre con oleina mista ad olio minerale si ha un liquido torbido.

Per separare e dosare le sostanze non saponificabili si procede nei modi indicati a pag. 420.

Per accertare poi se l'insaponificabile è costituito da idrocarburi, che si trovano naturalmente nelle oleine di distillazione, o da olio minerale aggiunto, nella parte insaponificabile stessa si determinano il potere rotatorio e il num. di iodio, tenendo presente che gli idrocarburi delle oleine di distillazione hanno un potere rotatorio $[\alpha]_D = +4^{\circ}.8$ a $+9^{\circ}.6$ ed un numero di iodio di 62-69, mentre gli olii minerali hanno potere rotatorio e num. di iodio quasi nulli.

3. Determinazione degli acidi grassi solidi (palmitico, stearico). – Si può fare coi metodi indicati al Cap. precedente (pag. 415), oppure anche determinando il *Punto di solidificazione* dell'oleina (Vedi Cap. precedente, pag. 397). Dal punto di solidificazione ottenuto, si desume poi per mezzo della tabella di Schepper e Geitel, qui di seguito riportata, il contenuto in stearina. Questa tabella è stata fatta con mi-

scugli di oleina pura con punto di solidificazione a 5°.4 e stearina con punto di solidificazione a 48°.

TABELLA XLVI. *Contenuto di stearina nelle oleine.*

Punto di solidificazione (gradi C.)	Stearina a 48° %	Punto di solidificazione (gradi C.)	Stearina a 48° %	Punto di solidificazione (gradi C.)	Stearina a 48° %
6	0.3	15	6.6	23	15.7
7	0.8	16	7.7	24	17.0
8	1.2	17	8.8	25	18.5
9	1.7	18	9.8	26	20.0
10	2.5	19	11.2	27	21.7
11	3.2	20	12.1	28	23.3
12	3.8	21	13.2	29	25.2
13	4.7	22	14.5	30	27.2
14	5.6				

*
* *

Le buone *Oleine* devono avere un num. di acidità intorno a 179, corrispondente a circa il 90% di acidi grassi liberi, calcolati come acido oleico. Si possono però trovare oleine con 80 sino a 98% di acidi liberi.

Il contenuto in grasso neutro può variare da 0 a 20% (generalmente 10-15).

Il num. di iodio è ordinariamente 80-90. Se supera il 90, indica presenza di acido linoleico, linolenico ed altri acidi meno saturi, provenienti da olii vegetali seccativi.

Le sostanze insaponificabili non devono superare l' 1% nelle oleine di saponificazione e possono raggiungere il 10% in quelle di distillazione, ma ordinariamente sino al 3%.

OLEINA DEL GRASSO DI LANA

Parte liquida del grasso di lana distillato, costituita da 40-60% di acidi grassi liberi e per il resto da idrocarburi con poca colesterina ed isocolesterina.

Liquido più o meno torbido, di colore rossastro bruno più o meno fluorescente, con odore speciale che ricorda quello del grasso di lana. Solubile in alcool di 95°, in etere, benzina, ecc.

Sciolta in cloroformio e trattata con acido solforico conc. dà colorazione rossa con fluorescenza verde (colesterina).

Può trovarsi sofisticata con olii minerali, olii di resina o resina.

La sua analisi comprende le determinazioni e ricerche seguenti:

1. Num. di acidità e di saponificazione e determinazione dell'insaponificabile. – Si eseguiscono secondo i metodi descritti nel cap. precedente (Metodi generali, pag. 399).

2. Ricerca degli olii minerali e di resina. – Da 50 gr. o più dell'oleina in esame si estraggono le sostanze insaponificabili coi soliti metodi (V. pag. 420), e su queste si determina poi il peso specifico, l'indice di rifrazione, il potere rotatorio (in soluzione benzolica al 3-4% circa, in tubo da 10 cm., alla temp. di 18°-20°), e il num. di iodio.

La presenza di olio minerale è ammissibile quando dette sostanze insaponificabili abbiano potere rotatorio e num. di iodio inferiori a quelli ammessi per le oleine del grasso di lana pure (V. le considerazioni alla fine di questo articolo). La presenza di olio di resina si potrà riconoscere dal peso specifico superiore a 0.917 e dall'indice di rifrazione superiore a 1.51.

L'olio minerale si può altresì riconoscere mediante *saggi di solubilità* in alcool al 96% od in miscugli di alcool e alcool metilico, o meglio di alcool ed alcool amilico nel modo seguente (1):

In un cilindro graduato da 50 cm.^{3}, a tappo smerigliato, si introducono 10 cm.^{3} dell'oleina in esame e 40 cm.^{3} di una miscela di 2 vol. di alcool al 96% e 1 vol. di alcool amilico; si agita e poi si lascia in riposo a circa 20°: se l'oleina è pura si ottiene una soluzione limpida, se contiene olio minerale si ha un liquido più o meno torbido.

In quest'ultimo caso si immerge il cilindro in un bagno d'acqua a 30°, ove a poco a poco l'olio minerale si deposita al fondo del liquido. Quando la separazione è completa si nota il volume dell'olio minerale depositatosi e così si può anche conoscere approssimativamente la quantità di esso contenuta nell'oleina in esame.

3. Ricerca della resina. – La soluzione del sapone rimasta dopo la separazione delle sostanze insaponificabili e ben depurata da queste con ripetuti trattamenti all'etere, onde eliminare completamente le colesterine (che danno una reazione simile a quella della resina) si decompone con acido cloridrico diluito e si separano gli acidi grassi. Su questi si ricerca la resina sciogliendone una piccola quantità in poca anidride acetica, poi aggiungendo 1-2 gocce di acido solforico di D. = 1.53: colorazione rossa violacea fugace.

La determinazione quantitativa si può fare con uno dei metodi descritti all'art. Saponi (V. pag. 520).

***

L'*Oleina del grasso di lana* pura non deve contenere più del 60% di sostanze insaponificabili. Queste sono liquide ed hanno presso a poco l'aspetto degli olii minerali, ma devono avere: D. = 0.900-0.917; indice di rifrazione (a 18°-20°) = 1.49-1.51; potere rotatorio $[\alpha]_D = +15°$ al minimo (eccezionalmente sino a 10°); num. di iodio = 50-80.

(1) SETTIMJ L.: *Ann. Labor. chim. centr. Gabelle*, vol. VI, pag. 197.

STEARINA
(Acido stearico).

Miscuglio di acidi grassi solidi (stearico e palmitico), più o meno completamente separati dagli acidi liquidi, che si ricava dai sevi animali e da qualche grasso vegetale e serve essenzialmente per la preparazione delle candele.

Secondo il modo di fabbricazione, si distingue in *Stearina di saponificazione* e *Stearina di distillazione:* quest'ultima, a differenza della prima, contiene acido isoleico e stearolattone.

La stearina in genere si presenta in masse bianche, opache, dure, alquanto untuose al tatto, solubili nell'alcool, specialmente a caldo.

L'analisi delle stearine commerciali comprende principalmente le seguenti determinazioni:

1. Punto di solidificazione (*Titolo*). – Si eseguisce secondo il metodo Dalican (Vedi pag. 460) e per mezzo della tabella relativa si desume poi il contenuto in stearina; ma trattandosi di soli acidi grassi, il numero dato dalla tabella va moltiplicato per $^{100}/_{95}$, (Vedi pag. 463).

2. Numeri di acidità, di saponificazione e di iodio. – Si determinano nei modi indicati al Cap. precedente.

Il num. di iodio dipende dalla quantità di acido oleico (ed eventualmente di acido isoleico) contenuta nella stearina; per ciò da esso si può anche calcolare la quantità di oleina presente in una stearina, per mezzo della formula

$$O = \frac{100}{90} \times I, \text{ ossia } O = 1.11 \times I,$$

nella quale O = acido oleico cercato; I = numero di iodio trovato nella stearina in esame; 90 = numero di iodio dell'acido oleico puro.

3. Ricerca di sostanze estranee varie. – Possono talvolta trovarsi nelle stearine commerciali: paraffina o ceresina, stearina di grasso di lana, cera, cera carnauba. La presenza di tali sostanze nella stearina si può già sospettare, in generale, quando il numero di acidità ne risulti inferiore a 195, ma la ricerca esatta si può fare nei modi seguenti:

a) Si fa digerire a caldo qualche grammo della stearina in esame con dell'alcool di 95°; se la sostanza non si scioglie completamente, si lascia raffreddare, poi si filtra e si esamina la parte rimasta insolubile nell'alcool, nella quale si potrà constatare la presenza della paraffina o ceresina, della cera, della cera carnauba, mediante il punto di fusione, i numeri di acidità e di saponificazione, ecc. (Vedi gli articoli

Paraffina, Ceresina: Volume I, pag. 646, 649; e Cera: Volume II, pag. 480) (1).

b) Si saponifica con potassa alcoolica una certa quantità della stearina in esame, indi si estraggono le sostanze insaponificabili e queste si esaminano secondo i metodi indicati a pag. 420 e seg. La presenza di colesterina nelle sostanze insaponificabili sarà indizio della presenza di stearina di grasso di lana nella sostanza in esame.

Occorrendo poi eventualmente di determinare i vari acidi componenti una stearina (stearico, palmitico, oleico), nonchè di ricercare lo stearolattone, si può procedere nei modi indicati al Cap. precedente (V. pag. 415 e 413).

Infine la eventuale presenza di grasso neutro si può desumere dal num. degli eteri, quando sia esclusa la presenza di lattoni, e confermare con la ricerca della glicerina (V. pag. 414).

* * *

Le *Stearine* commerciali solidificano generalmente fra 50° e 56° (*Titolo*): quelle di saponificazione a 54-56°; quelle di distillazione a 50-51°.

Il *num. di acidità* deve essere non inferiore a 195: se è inferiore a questa cifra, dinota presenza di grassi neutri o di sostanze estranee.

Il *num. di saponificazione* è uguale o quasi al num. di acidità nelle stearine saponificate, alquanto superiore al num. di acidità nelle stearine distillate.

Il *num. di iodio* è appena di poche unità nelle buone stearine di saponificazione; può ascendere a 15-30 in quelle di distillazione, per la presenza di acido isooleico.

STEARINA DI GRASSO DI LANA

Parte solida del grasso di lana distillato, costituita di acidi grassi e sostanze insaponificabili (idrocarburi, colesterina).

Secondo la consistenza, si distingue in *Stearina molle*, che fonde sotto 45°, e *Stearina dura* o *Cera del grasso di lana* che fonde sopra 45°.

In generale, questi prodotti hanno apparenza cerosa, colore giallo sino a brunastro, odore marcato di grasso di lana; sono solubili in alcool caldo, in etere, benzolo, cloroformio. La soluzione cloroformica, trattata con acido solforico conc., si colora in rosso, poi violaceo con fluorescenza verde (colesterina).

L'analisi delle stearine di grasso di lana comprende le determinazioni del punto di fusione, del num. di acidità, del contenuto in sostanze insaponificabili e l'eventuale ricerca di idrocarburi aggiunti (vaselina, paraffina) o di resina.

(1) La presenza di cera carnauba si può riconoscere anche dal fatto che, oltre ad abbassare i numeri di acidità e di saponificazione della stearina, essa ne innalza notevolmente il punto di fusione; basta il 5% di cera carnauba per innalzare di 10° il punto di fusione di una stearina.

1. Ricerca di vaselina o paraffina. – Le sostanze insaponificabili ricavate da 50 gr. della stearina in esame si fanno bollire per 2 ore, in palloncino munito di refrigerante a riflusso, con doppio peso di anidride acetica; il prodotto si lava poi ripetutamente con acqua bollente sino a reazione neutra e in una parte di esso si determina il num. di acetile (Vedi pag. 406). Un'altra parte (5 gr. circa) si fa bollire con 50 cm.^{3} di alcool di 90°, si filtra, e si ripete il trattamento successivamente con altri 40 e poi con 30 cm.^{3} di alcool di 90° all'ebollizione. Sulla parte insolubile nell'alcool, che è costituita da soli idrocarburi, si determina peso specifico, potere rotatorio (in soluzione benzolica, a 20° circa) e num. di iodio.

2. Ricerca della resina. – Si fa nel modo già indicato per l'Oleina del grasso di lana (Vedi pag. 504).

***

Le stearine del grasso di lana, secondo le analisi di Marcusson e Skopnik (1) e di Coen (2), possono fondere fra 40° e 65°; contengono da 56-90% di acidi liberi (calcolati come acido stearico) e 9-42% di sostanze insaponificabili, le quali sono pastose o semiliquide, brune, fluorescenti, di odore debole aromatico, ed hanno num. di acetile = 25 a 37 circa; potere rotatorio in tubo da 10 cm. ≐ + 12° a + 30°; num. di iodio = 47-74.

La porzione di insaponificabile che non si combina con anidride acetica (idrocarburi privi di alcoli superiori) ha: D. = 0.907-0.936; potere rotatorio in tubo da 10 cm. = + 12° a + 21°; num. di iodio = 26-54.

Un'aggiunta di idrocarburi estranei potrà quindi sospettarsi quando il num. di acetile delle sostanze insaponificabili sia inferiore a 25, e la parte di esse sostanze non combinabile con l'anidride acetica abbia peso specifico inferiore a 0.9, potere rotatorio inferiore a + 12°, num. di iodio inferiore a 26.

DEGRAS

Il degras genuino (*Degras naturale*) è un prodotto secondario della scamosciatura delle pelli. È costituito da olio di animali marini (specialmente di balena), in cui, per effetto dell'ossigeno dell'aria, si sono formati degli ossiacidi resinosi (*Degragene*), emulsionato con acqua e contenente piccole quantità di sostanze minerali (soda, calce, solfati) e di residui organici (peli, frammenti membranosi), dipendenti dal metodo di preparazione.

Questo prodotto si presenta sotto forma di un liquido assai denso, quasi pastoso, giallo o aranciato, di odore speciale che ricorda l'olio di pesce, e che rimane omogeneo anche per lungo riposo.

(1) *Zeitschr. ang. Chem.*, 1912, pag. 2577.
(2) *Annali del Lab. chim. centrale delle Gabelle*, vol. VI, pag. 567.

Si hanno poi i *Degras artificiali*, che si ottengono mescolando quelli naturali con olii di pesce, olii minerali o di resina, vaselina, grasso di lana, sevo, ecc., oppure ossidando artificialmente olii di pesce e poi emulsionandoli con acqua, con o senza aggiunta delle altre sostanze estranee sunominate.

Anche i degras artificiali sono liquidi densi, ma di solito più fluidi di quelli naturali, di colore giallo o aranciato, con odore speciale d'olio di pesce; per lungo riposo tendono a dividersi in due strati, l'acqua depositandosi al fondo.

L'analisi dei degras comprende varie determinazioni e ricerche, che possono servir di guida per risolvere alcuni quesiti che generalmente vengono posti riguardo a tali prodotti, se cioè trattasi di degras naturale o artificiale, o se di prodotti puri, cioè a base esclusivamente di olii di pesce, oppure di prodotti misti con sevo, grasso ai lana, olii minerali, vaselina, olii di resina, che sono appunto le sostanze le quali più di frequente si trovano aggiunte ai degras.

Le determinazioni da farsi sono principalmente le seguenti:

1. Determinazione dell'acqua. – 10 gr. di degras si pongono in una capsula di porcellana tarata con entrovi circa 10 grammi di sabbia quarzosa grossolana previamente arroventata; si mescola bene il grasso con la sabbia e si pone in stufa a 120°, ove si lascia sino a peso costante (4-5 ore). La perdita di peso dà l'acqua contenuta in 10 gr. di degras.

2. Determinazione delle sostanze non grasse (residui organici). – 20 gr. di degras si seccano in stufa a 120° od anche a fuoco diretto agitando con un termometro e badando che la temperatura del liquido non salga oltre 105°, indi si sciolgono in etere di petrolio. La soluzione si filtra per filtro tarato, ove raccogliesi accuratamente tutta la parte insolubile, che poi si lava con etere di petrolio, indi anche con poco etere o benzolo, infine con alcool, si secca a 100° e si pesa.

La parte insolubile nell'etere di petrolio è costituita principalmente da residui di epidermide e di peli, riconoscibili facilmente con una lente od al microscopio, e da poche altre impurezze.

D'altra parte, evaporando la soluzione petrolica, seccando il residuo a 105° e pesandolo, si ha il grasso totale contenuto nel degras in esame. Questo grasso serve poi per le determinazioni indicate al n. 4.

3. Determinazione delle ceneri. – 10 gr. di degras si scaldano cautamente a fuoco diretto in una capsula di platino, sino a che mandano abbondanti fumi, indi si scaldano più fortemente su bagno di sabbia, infine si inceneriscono in muffola, al rosso scuro.

Le ceneri dei degras sono formate prevalentemente di solfati alcalini e alcalino-terrosi. È bene ricercare in esse l'ossido di ferro, di

cui si debbono riscontrare appena tracce, poichè i degras contenenti ferro macchiano il cuoio.

4. Numeri di acidità e di saponificazione. – Si determinano coi soliti metodi sul grasso secco proveniente dalla determinazione delle sostanze non grasse, di cui al n. 2. Dal num. di acidità si calcola il contenuto in acidi liberi espresso in acido oleico (Vedi pag. 400).

5. Determinazione del degragene. – Il *Degragene* è la sostanza resinosa speciale che formasi per ossidazione degli olii di pesce e di cetacei (1), ed è quella che dà *corpo* ai degras, ne accresce il potere emulsivo per l'acqua e li rende specialmente adatti alla lavorazione delle pelli. La determinazione si fa nel modo seguente (2):

10 gr. di degras tal quale, oppure previamente disseccato come è indicato al n. 2, e 7 gr. di soda caustica sciolti in 10 cm.^{3} di acqua e 50 cm.^{3} di alcool, si scaldano a bagno maria, con refrigerante a ricadere, sino a saponificazione completa (circa 2 ore); poi si scaccia l'alcool, si scioglie il sapone nell'acqua, si acidifica con acido cloridrico, si fa bollire sino a che gli acidi grassi misti al degragene siano ben fluidi; si lascia raffreddare, si travasa il tutto in un imbuto separatore; si lava il primo recipiente con etere di petrolio bollente sotto 75°, usandone circa 150 cm.^{3}; si agita bene; si lascia riposare onde il liquido acquoso acido si separi nettamente da quello petrolico, e poi si lascia scolare dalla chiavetta tutto il liquido acquoso stesso. Nell'imbuto rimane la soluzione petrolica degli acidi grassi ed eventualmente delle sostanze insaponificabili del degras, e una sostanza insolubile solida, resinosa, nerastra, costituita dal degragene, la quale aderisce bene alle pareti dell'imbuto, in modo che si può decantare il soluto petrolico dall'apertura superiore dell'imbuto senza che il degragene stesso ne sia trascinato. Indi si lava questo degragene, rimasto nell'imbuto, con poco etere di petrolio, si scioglie in alcool caldo, si filtra se è necessario, si svapora l'alcool, si secca a 100°-105° e si pesa.

6. Sostanze insaponificabili. – Secondo Baldracco (2) si dosano esattamente operando nel modo che segue: 15-20 gr. di degras vengono saponificati con 5 gr. di potassa caustica sciolti in 10 cm.^{3} di acqua e 50 cm.^{3} di alcool, facendo bollire per 2 a 2½ ore con refrigerante a ricadere; poi si travasa in una capsula e si evapora a bagno maria sino ad eliminazione di tutto l'alcool. Al residuo si aggiungono 8 gr. di bicarbonato sodico e 50-60 gr. di sabbia quarzosa grossolana previamente la-

(1) Gli olii di balena e di fegato di merluzzo sono quelli che forniscono una maggiore quantità di degragene, perciò i dégras preparati con quelli olii sono preferibili agli altri.

(2) Questo è il metodo suggerito dalla Commissione per l'analisi del degras al 7° Congresso dell'Associazione internaz. dei chimici dell'industria del cuoio, tenutosi a Torino nel 1904.

Le altre determinazioni sono pure conformi alle proposte della Commissione stessa.

vata e calcinata; si rimescola bene il tutto e si ripone in stufa a 110° sino a completa secchezza; indi si suddivide la massa in piccoli frammenti che si ripongono in uno dei soliti ditali di carta bibula e si sottopongono all'estrazione con etere di petrolio bollente sotto 75°, in apparecchio estrattore (1).

La soluzione petrolica viene poi versata in un imbuto separatore e lavata a più riprese con acqua, infine evaporata. Il residuo, seccato in stufa a 110° e pesato, dà le sostanze insaponificabili contenute nel degras in esame.

Su questo residuo si possono poi fare le ricerche della colesterina, degli olii minerali o di resina, nei modi già indicati a pag. 420, onde accertare se il degras conteneva grasso di lana, olii minerali od altre sostanze insaponificabili.

***

I buoni *Degras* hanno colore giallo oro o aranciato, sono bene omogenei e tali si conservano a lungo.

I degras naturali contengono ordinariamente 15-25% di *acqua;* i degras artificiali ne contengono 10-25%.

Gli altri componenti possono variare entro i limiti seguenti, che si intendono *riferiti al degras secco,* cioè *privo di acqua.*

Il contenuto in *sostanze non grasse* (residui organici vari) può raggiungeree l'8% nei degras naturali (di solito 2-5%); è inferiore all'1% in quelli artificiali.

Le *ceneri* possono arrivare sino al 5% nei degras naturali, mentre sono inferiori a 1 in quelli artificiali. In esse poi non devonsi trovare che tracce di ferro (non più di 0.05 % del degras originale).

Gli *acidi grassi liberi,* calcolati come acido oleico, possono variare dal 20 al 30% ne degras naturali; sono generalmente meno del 20% in quelli artificiali.

Il *num. di saponificazione* è superiore a 200 (220-240) nei dégras naturali, non inferiore a 190 in quelli artificiali. Un num. di saponificazione inferiore a 190 (sempre riferito alla sostanza secca) dinota presenza di sostanze estranee, come olii minerali o di resina, vaselina, grasso di lana.

Il contenuto in *degragene* è assai variabile, dipendendo esso dal modo di preparazione del degras. Ordinariamente nei degras naturali trovasi 6-20% di degragene, in quelli artificiali non oltre il 10%.

L'*insaponificabile* non sorpassa il 3% nei dégras puri, sia naturali che artificiali; è notevolmente superiore a questa cifra nei degras sofisticati con olii minerali o di resina, vaselina, grasso di lana.

(1) Occorrendo separare una quantità più abbondante di insaponificabile, si può farne l'estrazione dalla soluzione saponosa, come consiglia Biazzo (*Ann. Labor. chim. centr. Gabelle,* vol. VII, pag. 349), saponificando 50 gr. o più di degras con potassa alcoolica, poi scacciando l'alcool, sciogliendo in 200 cm.^{3} di acqua e 30 gr. di fenolo puro, infine estraendo con 300 cm.^{3} di etere (l'aggiunta di fenolo ostacola la formazione di emulsioni).

CANDELE

Si trovano ordinariamente in commercio tre tipi di candele: quelle steariche, quelle di paraffina, quelle di cera.

Le *Candele steariche* o *di stearina*, che sono bianche opache, dovrebbero essere formate di stearina (miscuglio di acidi stearico e palmitico, ecc.: Vedi Stearina); ma bene spesso contengono una certa quantità di paraffina (sino al 50%), e qualche volta della ceresina o piccola quantità di cera carnauba (per innalzarne il punto di fusione).

Le *Candele di paraffina*, che sono bianche traslucide, si fanno con paraffina ad alto punto di fusione (circa 50°), per lo più con l'aggiunta di 3 a 15% di stearina, od anche più (sino a circa 33%), nel qual caso si hanno le *Candele miste* o *di composizione*. Anche in queste, per innalzare il punto di fusione, aggiungesi talvolta cera carnauba, cera montana, anilide stearica.

Le *Candele di cera*, che sono giallognole opache e possiedono l'odore caratteristico della cera, dovrebbero essere formate di pura cera d'api, ma ormai vengono comunemente preparate con miscugli di cera, paraffina, ceresina, stearina e non di raro la cera vi è presente in quantità assai esigua.

L'analisi delle candele ha per iscopo essenziale di stabilirne la composizione; comprende inoltre le prove del potere illuminante, della curvatura, del modo di bruciare.

1. Composizione delle candele. – I caratteri organolettici servono, in primo luogo, ad orientarsi sul tipo della candela in esame (Vedi sopra). La composizione qualitativa e quantitativa di essa si ha poi mediante le determinazioni del punto di solidificazione, dei num. di acidità, di saponificazione, di iodio, delle sostanze insaponificabili e la ricerca della natura di queste ultime, seguendo le stesse norme indicate agli articoli Stearina, Paraffina, Ceresina, Cera, secondo il tipo di candela che si ha da esaminare.

Per le determinazioni quantitative è bene fondere tutta una candela oppure vari pezzi presi da alcune candele in punti differenti onde avere un campione ben omogeneo.

Inoltre bisogna determinare il peso del *lucignolo* o *stoppino*, rompendo vari pezzi di una o più candele, previamente pesati, separandone accuratamente lo stoppino e pesandolo: il peso si rapporta poi a 100 p. di candela.

I casi più comuni di analisi di candele sono quelli contemplati qui di seguito in *a* e *b;* per la eventuale ricerca speciale di cera carnauba,

cera montana, anilide stearica nelle candele di paraffina, si procede come in *c*.

a) Analisi di candele miste di stearina e paraffina (o ceresina). Gr. 10 circa del campione si trattano con 50 cm.^{3} di alcool di 90°; si scalda a bagno maria, agitando, e si titola con soluzione decinormale di idrato potassico, indicatore fenolftaleina. Ogni cm.^{3} di KOH decinormale = gr. 0.027 di stearina (270 = peso molecolare medio della stearina ordinaria).

Poscia si aggiungono 4-5 cm.^{3} di soluzione di idrato potassico concentrato e si scalda nuovamente a bagno maria per circa un'ora, agitando di frequente, onde saponificare le piccole quantità di grasso neutro o di lattoni eventualmente contenute nella stearina (per maggior precisione si può anche determinare il num. di saponificazione); si diluisce con acqua; si lascia raffreddare, sino a che la paraffina siasi bene solidificata in un *disco solido;* si decanta il liquido acquoso; si lava più volte la paraffina con acqua, scaldando e raffreddando ogni volta; infine si raccoglie in una capsula la paraffina lavata, si secca in stufa a 105° e si pesa.

Sulla paraffina così separata si ricerca poi la ceresina coi metodi indicati per i miscugli di ceresina con paraffina (Vedi Vol. I, pag. 649).

L'acido stearico (stearina) calcolato dal num. di acidità e la paraffina pesata direttamente si rapportano poi a 100 p. di candela, tenendo conto dello stoppino già determinato a parte (Vedi anche l'esempio al caso *b*).

Trattandosi di determnazioni approssimative e rapide, basta dosare l'acido stearico col num. di acidità e calcolare la paraffina per differenza.

b) Analisi di candele miste di cera, stearina e paraffina. In queste candele può occorrere di determinare tutti e tre i componenti, o in qualche caso anche soltanto la paraffina (o ceresina).

1. *Determinazione di tutti i componenti.* Coi soliti metodi si determinano, nel campione in esame, i num. di acidità e di saponificazione, e da questi poi si calcolano i vari componenti come è indicato nel seguente esempio:

ESEMPIO: Abbiasi una candela nella quale il lucignolo, determinato nel modo suindicato, rappresenti il 0.4%, e la massa (escluso il lucignolo) abbia:

Num. di acidità = 77.0
» di saponificazione = 84.7

e quindi

Num. degli eteri = 7.7.

Ora, ammettendo come numero degli eteri medio della cera 75, come numero di saponificazione medio della cera 95, e come numero di saponificazione medio dell'acido stearico 207, si possono calcolare i vari componenti della candela nel modo seguente:

a) Dal numero degli eteri si calcola la cera (x):

$$75 : 100 = 7.7 : x$$

quindi *Cera* % = 10.26.

b) Il numero di saponificazione (y) dovuto alla cera, sarà dato da:

$$100 : 95 = 10.26 : y$$

e quindi

$$y = 9.75.$$

Deducendo questo numero (y) dal numero di saponificazione trovato nella sostanza si avrà:

$$84.7 - 9.75 = 74.75$$

da cui si deduce l'acido stearico (z), con la proporzione:

$$207 : 100 = 74.75 : z$$

e quindi

Acido stearico % = 36.11.

c) Sottraendo da 100 la somma cera + acido stearico, si calcola, per differenza, la paraffina

$$100 - (10.26 + 36.11) = 53.63,$$

e quindi

Paraffina % = 53.63.

d) Le quantità di cera, di stearina, di paraffina, calcolate come sopra, essendo riferite a 100 p. di candela senza lucignolo, per avere la composizione della candela intera, bisogna riferirle invece a 100 — 0.4, cioè a 99.6, poichè si è trovato che lo stoppino rappresenta il 0.4% della candela; e quindi si avrà, che la composizione della candela sarà la seguente:

Stoppino	%	0.40
Cera	»	10.22
Acido stearico	»	35.96
Paraffina	»	53.42

2. *Determinazione della sola paraffina* (o *ceresina*). In questo caso si prendono 10 gr. di candela e si fanno bollire a fuoco diretto per 3-4 ore con potassa alcoolica, in un palloncino munito di un lungo tubo di vetro funzionante da refrigerante a ricadere; poi si lascia raffreddare sino a che la paraffina si è bene rappresa alla superficie del liquido; si decanta il liquido insieme alle sostanze insaponificabili della cera, che vi rimangono sospese in forma fioccosa, ma avendo cura che tutta la paraffina rimanga nel palloncino. Questa si fa ribollire per un'altra ora con potassa alcoolica; indi si travasa il tutto, ancor caldo, in un imbuto a rubinetto, si lava il palloncino con acqua bollente, onde trasportare nell'imbuto tutta la paraffina; si separa il liquido acquoso alcoolico; si lava più volte la paraffina rimasta nell'imbuto con acqua calda; infine si fa scolare la paraffina in un piccolo bicchiere, aiutandosi con

acqua ben calda; si fa raffreddare, si toglie il dischetto di paraffina solida, lo si ripone in capsulina tarata, si secca a 100°-105° e si pesa.

Sulla paraffina così separata si fa poi la ricerca della ceresina coi metodi indicati a Paraffina e Ceresina (Vedi Vol. I, pag. 649).

c) Ricerca di cera carnauba, cera montana, anilide stearica. La presenza dell'*anilide stearica* è ammissibile quando riesca positiva la ricerca dell'azoto con un saggio preliminare da farsi sulla candela tal quale nel modo seguente: 1 gr. circa di candela ed un pezzetto di sodio metallico si scaldano fortemente in un tubo da saggio; dopo raffreddamento si aggiunge un po' di acqua e alcune gocce di soluzione di solfato ferroso misto a poco cloruro ferrico; si agita, poi si acidifica con acido cloridrico: una colorazione azzurra o un precipitato turchino indicano presenza di azoto e quindi di stearonailide nella candela.

Per la ricerca della *cera carnauba* e della *cera montana*, e per la conferma della presenza di anilide stearica, si procede poi nel modo seguente.

Si determina il punto di fusione della candela, indi si scalda a lungo una certa quantità (50 gr. circa) della candela stessa, ridotta in pezzi, ad una temperatura di 5°-10° inferiore al suo punto di fusione. Si spreme la massa ancor calda, in un pannolino, comprimendola fra due placche convenientemente riscaldate, così che la maggior parte della paraffina scola via. Si frantuma il residuo della pressione, poi lo si lava più volte con benzolo freddo, in cui il resto della paraffina è facilmente solubile, mentre la cera carnauba, la cera montana e l'anilide stearica si sciolgono pochissimo.

Nella parte insolubile in benzolo si fa la ricerca dell'azoto (nel modo suindicato) per l'identificazione della anilide stearica e le determinazioni dei numeri di acidità e di saponificazione per l'identificazione della cera carnauba e della cera montana.

Secondo analisi di Graefe, nel residuo ottenuto nel modo suindicato da candele contenenti cera carnauba e cera montana si dovrebbero trovare i numeri seguenti:

	con cera carnauba		con cera montana		
	I	II	I	II	III
Num. di acidità	13.78	10.60	101.6	71.0	42.4
» di saponificazione	75.38	80.60	101.6	73.8	62.0
» degli eteri . . .	61.70	70.00	—	2.8	19.6

2.' Prova del potere illuminante. – Si eseguisce con gli stessi metodi descritti per il petrolio (Vedi Petrolio da illuminazione, Volume I, pag. 622).

3. Prova della curvatura. – Questa prova, che si fa specialmente per le candele di paraffina, consiste nell'introdurre la base di una candela in apposito sostegno in modo che la candela rimanga orizzontale, nel lasciare poi per alcune ore la candela così disposta in un ambiente a temperatura costante di 22°-25° e nell'osservare poi se la candela stessa si è incurvata e di quanto. Il saggio si fa di confronto con una candela tipo.

4. Prova del modo di bruciare. – Si fa ardere la candela in esame di confronto con una candela tipo e si osserva come brucia, se sgocciola, che forma prende lo stoppino durante la combustione e dopo spenta la candela.

SAPONI

I saponi sono costituiti essenzialmente dai sali potassici o sodici degli acidi grassi. I saponi a base di potassa sono molli, quelli a base di soda sono duri; questi ultimi sono i più comuni.

Oltre ai sali suddetti, in tutti i saponi trovasi dell'acqua; e, secondo il modo di fabbricazione e l'uso, possono in essi trovarsi anche: alcali liberi (idrati o carbonati), grasso neutro, colofonia (allo stato di resinati alcalini), o sostanze estranee varie come carbonati, cloruri, solfati, silicati, borati alcalini, caolino, talco, amido, zuccheri, glicerina, alcool, ecc., nonchè olii essenziali (nei saponi profumati) oppure sostanze antisettiche o medicamentose (nei saponi medicinali).

I saponi più puri sono quelli così detti *liquidati* o *levati sopra liscivia,* che si ottengono per precipitazione con sale marino, e quelli che si preparano con gli acidi grassi liberi. Questi saponi sono neutri o solo leggermente alcalini. Appartengono a questo gruppo, per es., i saponi da toilette in genere, il sapone bianco così detto di Marsiglia, alcuni saponi marmorizzati.

I saponi detti *di impasto,* che si ottengono saponificando i grassi con una liscivia alcalina senza poi aggiungere sale marino, sono generalmente molto alcalini; contengono la glicerina e tutte le impurità che esistevano nelle materie grasse e negli alcali adoperati. I saponi potassici appartengono a questo gruppo.

L'analisi dei saponi si fa allo scopo di conoscerne la composizione e verificare se sono adatti ad usi determinati; essa comprende principalmente le determinazioni dell'acqua, del grasso totale, degli alcali, della resina, della glicerina e varie altre ricerche che si possono fare nei modi seguenti.

1. Presa del campione. – Per le varie determinazioni occorrono almeno 100 gr. di sapone, da conservarsi in barattolo di vetro bene asciutto e chiuso.

Se trattasi di saponi in pezzi piccoli o panetti, se ne tagliano alcuni in 4 parti (per lungo e per largo), dalle quali si ritagliano delle lamelle sottili che poi si frantumano minutamente, si rimescolano bene insieme, e dalla massa si preleva il campione per l'analisi.

Se trattasi di saponi in blocchi o in grossi pezzi rettangolari (sbarre), da un certo numero di blocchi o sbarre, secondo l'entità della partita, si prelevano due prismi triangolari con la base a due lati opposti, onde siano proporzionalmente rappresentate la parte disseccata esterna e quella più idrata interna; i vari prismi poi si frantumano rapidamente, si rimescolano bene e dalla massa si prende il campione da analizzare.

I saponi molli e quelli in polvere si rimescolano bene con una spatola o in un mortaio, e dalla massa bene omogeneizzata si preleva il campione per l'analisi.

2. Determinazione dell'acqua. – In una capsula di platino, o di porcellana a fondo piatto, si pongono 5 gr. circa di sabbia silicea previamente arroventata ed una bacchettina di vetro; si secca il tutto a 110° e si pesa. Indi, nella capsula così tarata, si pesano 2 gr. circa del sapone tagliuzzato in striscioline sottili e si ripone il tutto in una stufa riscaldata a 60°-70°. Quando il sapone si è rammollito si rimescola e impasta con la sabbia, mediante la bacchettina; poi si porta la stufa a 110° e vi si mantiene la capsula col sapone sino a peso costante (circa 6 ore). La perdita di peso rappresenta l'acqua.

Per una determinazione rapida e pur sufficientemente esatta si può ricorrere al metodo di Fachini che è il seguente.

Si deacquifica completamente dell'acido oleico (oleina) riscaldandolo direttamente a 120° e agitandolo col termometro che serve a verificare la temperatura, e si conserva poi quest'acido in bottiglia ben chiusa.

In una capsula di platino si pesa 2-4 gr. del sapone e tre volte il suo peso dell'acido oleico deacquificato; poi si scalda con precauzione su piccola fiamma sino ad eliminazione di tutta l'acqua ed a dissoluzione del sapone nell'oleina; dopo di che si ripesa e dalla perdita di peso si calcola l'acqua (1).

3. Determinazione delle sostanze insolubili. – Si scioglie 5 gr. del sapone in circa 100 cm.^{3} di acqua calda; si filtra per crogiolo di Gooch o per filtro tarato; si lava con acqua calda, si secca a 105° e si pesa. Si ha così l'insolubile totale e per calcinazione di questo si ha l'insolubile minerale.

---

(1) Con ogni metodo, se il sapone contiene alcool, idrocarburi o altre sostanze volatili, queste vaporizzano insieme all'acqua; in questi casi l'acqua si calcola per differenza dopo determinati gli altri componenti del sapone.

4. Determinazione del grasso totale. – 10 gr. di sapone si sciolgono in acqua calda; si versa la soluzione in un imbuto a robinetto ed ivi vi si aggiunge 50 cm.^{3} di acido solforico normale; dopo raffreddamento, si aggiungono 50 cm.^{3} di etere di petrolio bollente non oltre 65° e si agita bene il tutto. Quando il liquido si è separato in due strati, si fa scolare senza perdite la soluzione acquosa acida in un bicchiere e si travasa la soluzione petrolica in un matraccio conico tarato. Indi si versa nuovamente nell'imbuto il liquido acquoso acido e lo si riagita con altri 50 cm.^{3} di etere petrolico. Dopo separazione dei due strati, si raccoglie il liquido acido nel bicchiere usato precedentemente e si riuniscono nell'imbuto i due soluti petrolici, che si lavano 2-3 volte con 20 cm.^{3} di acqua per volta.

Le acque si fanno scolare nel bicchiere contenente il liquido acido, che si mette da parte per la determinazione degli alcali (V. al n. 5).

La soluzione petrolica si filtra nel matraccio conico tarato, si fa evaporare a mite calore e si secca il residuo in stufa a 110° sino a peso costante.

Si ha così il grasso totale, il quale, oltre agli acidi grassi ed eventualmente resinosi costituenti il sapone normale, può contenere anche grasso neutro e sostanze insaponificabili; esso perciò va ulteriormente esaminato (Vedi num. 6, 9, 10, 12).

5. Determinazione degli alcali totali. – Il liquido acquoso acido raccolto in bicchiere, dell'operazione precedente, viene scaldato a bagno maria per eliminare ogni traccia di etere petrolico, indi si titola con soluzione normale di idrato potassico, indicatore l'aranciato di metile.

La differenza fra i cm.^{3} di acido normale aggiunti alla soluzione saponosa ed i cm.^{3} di alcali normale necessari a saturare l'acido rimasto libero, dà gli alcali totali, cioè allo stato di idrati, carbonati, silicati, borati e saponi, complessivamente, contenuti nel sapone, che si esprimono in ossido di sodio per i saponi duri e in polvere, in ossido di potassio per quelli molli. 1 cm.^{3} di H_2SO_4 normale = gr. 0.031 di Na_2O. = = gr. 0.047 di K_2O.

6. Determinazione degli alcali combinati agli acidi grassi. – Gli alcali combinati agli acidi grassi (e resinosi), cioè allo stato di saponi, si desumono dal num. di acidità del grasso totale ricavato come è indicato al n. 4.

Il num. di acidità si determina nel modo descritto a pag. 399. I risultati si esprimono in ossido di sodio per i saponi duri e in polvere, in ossido di potassio per quelli molli. 1 cm.^{3} di KOH normale = gr. 0.031 di Na_2O = gr. 0.047 di K_2O.

7. Determinazione degli alcali liberi. – La presenza di un eccesso di alcali in un sapone si svela *qualitativamente* sciogliendo 1 p.

di sapone in 50 p. di alcool di 95° e aggiungendo qualche goccia di soluzione di fenolftaleina (colorazione rossa); oppure lasciando cadere su una sezione del sapone, tagliata di recente, una goccia di soluzione di cloruro mercurico (colorazione gialla) o di nitrato mercuroso (colorazione nera).

Quantitativamente si può determinare l'alcalinità libera totale (per un'analisi sommaria rapida) oppure gli alcali liberi allo stato di idrati e quelli allo stato di carbonati.

a) ALCALINITÀ LIBERA TOTALE. Si scioglie a caldo 5 gr. di sapone in 100 cm.^{3} di alcool di 95° neutro e si titola l'alcalinità mediante l'acido solforico N/10, indicatore la fenolftaleina.

L'alcalinità libera si esprime in ossido di sodio o di potassio, secondo il tipo del sapone. 1 cm.^{3} di H_2SO_4 N/10 = gr. 0.0031 di Na_2O = = gr. 0.0047 di K_2O.

b) ALCALI LIBERI ALLO STATO DI IDRATI. Si possono determinare coi due metodi seguenti, dei quali il primo più rapido.

1. Gr. 2 di sapone si sciolgono a caldo in 100 cm.^{3} di alcool di 95° neutro (o neutralizzato); si filtra per separare il carbonato sodico (eventualmente il borace, il silicato) insolubile; si lava con alcool caldo e si titola la soluzione con acido solforico N/10, indicatore la fenolftaleina. Il risultato si esprime in ossido o in idrato sodico o potassico, secondo il tipo del sapone.

1 cm.^{3} di H_2SO_4 N/10 = gr. 0.0031 di Na O = gr. 0.004 di Na OH = gr. 0.0047 di K_2O = gr. 0.0056 di KOH.

2. In 100 cm.^{3} di alcool assoluto si sciolgono 10-15 gr. di glicerina anidra e si neutralizza, se è necessario, con alcune gocce di potassa alcoolica (indicatore fenolftaleina); in questo liquido alcoolico-glicerinico si sciolgono poi 5 gr. del sapone in esame, indi si aggiungono 2-5 cm.^{3} di una soluzione alcoolica di cloruro di stronzio satura a freddo, onde precipitare i carbonati alcalini; infine si titola l'alcalinità libera mediante una soluzione alcoolica titolata di acido stearico, indicatore la fenolftaleina (1).

c) ALCALI LIBERI ALLO STATO DI CARBONATI. Si possono determinare direttamente o indirettamente, nei modi seguenti.

1. *Metodo diretto.* Il residuo insolubile nell'alcool rimasto dalla determinazione degli alcali allo stato di idrati col metodo 1. indicato sotto *b* si scoglie, sul filtro stesso, in acqua tiepida; poi si titola la solu-

(1) La soluzione alcoolica di acido stearico si prepara sciogliendo circa 7 gr. di acido stearico in 1 litro di alcool assoluto (soluzione circa N/40) e se ne determina il titolo, cioè i gr. di Na OH o KOH corrispondenti ad 1 cm.^{3}, con soluzione N/10 di idrato potassico, in presenza di fenolftaleina. A proposito di questa ed altre determinazioni vedasi anche la memoria di GIANOLI G.: Intorno ai metodi uniformi di analisi dei saponi (*L'industria*, 1914, pag. 488).

zione con acido solforico N/10, indicatore l'aranciato di metile. Il risultato si esprime in carbonato sodico o potassico.

1 cm.^{3} di H_2SO_4 N/10 = gr. 0.0053 di Na_2CO_3 = gr. 0.0069 di K_2CO^3.

In presenza di borace, dopo la titolazione all'aranciato di metile, si scalda il liquido per scacciare l'acido carbonico; si lascia raffreddare, si aggiunge della mannite e della fenolftaleina e si titola l'acido borico con soluzione di idrato sodico N/10. 1 cm.^{3} di Na OH N/10 = gr. 0.0062 di H_3BO_3.

2. *Metodo indiretto.* Se il sapone non contiene silicati, borati, o altri sali alcalini, gli alcali allo stato di carbonati possono essere calcolati *indirettamente* o *per differenza*, cioè sottraendo dagli alcali totali (Vedi n. 5) la somma degli alcali allo stato di idrati, più quelli allo stato di combinazione con gli acidi grassi (Vedi n. 6 e 7 *b*); tutti espressi in Na_2O o K_2O: questa differenza, trasformata in Na_2CO_3 o K_2CO_3, rappresenta gli alcali allo stato di carbonati.

In presenza di silicati, borati o altri sali alcalini, il metodo più attendibile di determinazione dei carbonati è quello di decomporre il sapone con acido solforico diluito e far assorbire l'anidride carbonica che si sviluppa, dalla potassa caustica, coi procedimenti ordinari (Vedi il cap. Acque potabili, al vol. I, pag. 20).

8. Determinazione degli acidi grassi liberi. – È da farsi solo quando la soluzione alcoolica del sapone non presenti reazione alcalina.

20 gr. di sapone si sciolgono in alcool neutro di 60°; poi si titola con soluzione alcoolica decinormale di idrato potassico, indicatore la fenolftaleina. L'acidità si esprime in acido oleico. 1 cm.^{3} di KOH N/10 = = gr. 0.0282 di acido oleico.

9. Determinazione del grasso neutro e delle sostanze insaponificabili. – 6-8 gr. del grasso totale, estratto come è indicato al n. 4, si sciolgono in circa 50 cm.^{3} di alcool di 96° e si neutralizzano con soluzione alcoolica seminormale di potassa caustica in presenza di fenolftaleina (sino a leggera colorazione rosea); poscia si diluisce con circa 50 cm.^{3} di acqua e si estrae con 100 cm.^{3} di etere di petrolio bollente non oltre 65°, poi, per altre due volte, con 50 cm.^{3} di etere petrolico per volta. I soluti eterei riuniti si lavano per tre volte con 10-20 cm^3. di alcool di 58° per volta; si evaporano, si secca il residuo a 100°-105° e si pesa.

Si ha così il grasso neutro più le sostanze insaponificabili eventualmente contenute nel sapone.

In presenza di queste ultime (che si possono svelare con un saggio a parte), bisogna saponificare il residuo già pesato con potassa alcoolica, riestrarre la soluzione con etere di petrolio nel modo anzidetto, e pesare il nuovo estratto petrolico, che rappresenta appunto le sostanze

insaponificabili. Detraendo il peso del secondo estratto da quello del primo si ha il peso del grasso neutro.

10. Determinazione della resina. – La presenza della resina (colofonia) in un sapone si riconosce sciogliendo una piccola quantità del grasso totale (V. al n. 4) in poca anidride acetica, poi aggiungendo 1-2 gocce di acido solforico di D.=1.53: si osserva una colorazione rossa-violacea fugace.

Per la *determinazione quantitativa* si può ricorrere ad uno dei metodi seguenti, che danno però risultati soltanto approssimativi.

a) Metodo di Twitchell. È fondato sul fatto che gli acidi resinosi, in soluzione alcoolica, non si eterificano con l'acido cloridrico gasoso, mentre gli acidi grassi, in uguali condizioni, si convertono facilmente in eteri etilici. Il modo di procedere è il seguente.

Gr. 2-3 del miscuglio di acidi grassi e resinosi, rappresentante il *grasso totale* di cui al n. 4 (1), si sciolgono in 50 cm.³ di alcool assoluto, e si fa passare nella soluzione una corrente di gas acido cloridrico secco, nel mentre che si raffredda esternamente con acqua e ghiaccio a circa 10°. Dopo un'ora e ½ l'eterificazione è completa e si cessa la corrente di acido cloridrico; poi si lascia ancora 1 ora in riposo, indi si diluisce con 5 volumi di acqua e si fa bollire sino a che gli eteri, misti agli acidi resinosi, siano venuti a galla in uno straterello limpido e l'alcool sia eliminato.

A questo punto, per dosare gli acidi resinosi, si può procedere per via volumetrica o per pesata.

a) *Volumetricamente.* Il prodotto dell'eterificazione si scioglie in etere e si lava ripetutamente con acqua, onde eliminare l'acido minerale, poi si diluisce con 50 cm.³ di alcool neutro e si titola con potassa caustica N/10 in presenza di fenolftaleina. 1 cm.³ di potassa N/10= =gr. 0.0346 di resina.

b) *Per pesata.* Il prodotto dell'eterificazione si scioglie in 50 cm.³ di etere di petrolio (bollente sotto 80°), si agita bene, poi si separa il liquido acquoso acido; si lava con acqua la soluzione petrolica e poi la si sbatte con 50 cm.³ di una soluzione acquosa contenente gr. 0.5 di potassa caustica e 5 cm.³ di alcool. Con ciò gli acidi resinosi passano nella soluzione acquosa alcalina, mentre gli eteri grassi rimangono sciolti nell'etere di petrolio. Si separa perciò il liquido acquoso alcalino, lo si acidifica e così si hanno gli acidi resinosi, che si asportano sbattendo il liquido con etere, indi evaporando il solvente, e infine si pesano, dopo averli seccati a 100°.

(1) Se presenti sostanze insaponificabili, queste vanno eliminate estraendo con etere di petrolio la poluzione del sapone, prima di procedere alla separazione degli acidi grassi.

Il contenuto in resina si rapporta poi alla quantità di grasso totale contenuta in 100 p. di sapone e così si ha il % di resina del sapone stesso.

Il metodo sudescritto dà risultati approssimativi: in più per via volumetrica, in meno per pesata. Ad esso furono proposte delle modificazioni da FAHRION (1), da WOLFF e SCHOLZE (2), da WALKER (3).

Per determinazioni più esatte, o almeno più approssimative, si può ricorrere al metodo misto TWITCHELL-GLADDING, secondo le norme prescritte da HOLDE e MARCUSSON (4).

b) METODO DI GLADDING. È fondato sul fatto che i sali di argento degli acidi resinosi sono solubili nell'etere, mentre i sali argentici degli acidi grassi sono insolubili (pochissimo solubili) nello stesso solvente.

Per l'esecuzione del metodo si procede nel modo seguente.

Gr. 1-1.50 del grasso totale preparato come al n. 4 e privo di sostanze insaponificabili (V. nota 1 a pag. 520) si introducono in un cilindro di vetro graduato, con tappo a smeriglio, e si sciolgono in circa 20 cm.^{3} di alcool di 95°, scaldando leggermente a bagno maria. Si aggiunge alcune gocce di soluzione di fenolftaleina e si neutralizza con soluzione acquosa di idrato potassico al 10%; si aggiunge etere sino a 100 cm.^{3}, poi gr. 2 circa di nitrato d'argento finemente polverizzato, e si agita energicamente, a più riprese, per circa ½ ora; indi si lascia in riposo sino a che il liquido soprastante al deposito solido sia ben limpido.

In seguito si prelevano 50 cm.^{3} del liquido limpido contenente il resinato di argento, che si introducono in un imbuto a rubinetto, ove si sbattono con altrettanto acido cloridrico diluito (1 : 10), onde decomporre il resinato argentico. Si fa scolare il liquido acido insieme al precipitato di cloruro di argento; si lava due o tre volte con acqua il soluto etereo di acidi resinosi rimasto nell'imbuto, poi lo si dissecca con alcuni granelli di cloruro di calcio anidro, si filtra in recipiente tarato, si fa evaporare l'etere, si secca il residuo a 100° e infine si pesa.

Si ha così la resina, ma più o meno impura per acido oleico e quindi in quantità maggiore di quella realmente presente nel sapone.

Per ottenere una quantità sufficientemente esatta, bisogna ridisciogliere gli acidi resinosi in poco alcool caldo (non più di 20 cm.^{3}, compreso l'alcool per lavare il recipiente) e ripetere tutte le operazioni precedenti, cioè neutralizzazione con idrato potassico, diluizione con etere, sbattimento con nitrato di argento in polvere, decomposizione del resinato argentico con l'acido cloridrico, ecc.

(1) *Chem. Rev. Fett-Harz. Ind.*, 1911, pag. 239.
(2) *Chem. Zeitg.*, 1914, pag. 369.
(3) *Mat. grass.*, 1917, pag. 4816.
(4) *Mitt. aus dem Kgl. Materialpr. Amt.*, 1902, pag. 40.

La quantità di resina pesata in questa seconda operazione si rapporta poi alla quantità di grasso totale contenuta in 100 p. di sapone e così si ha il % di resina nel sapone stesso.

Il metodo Gladding originale, partendo da gr. 0.5 di grasso totale (acidi grassi e resinosi) e facendo un solo trattamento, dà risultati superiori al vero, talvolta di più unità; ma eseguito nel modo sudescritto, cioè adoperando una maggiore quantità di sostanza e facendo due trattamenti, dà risultati discretamente esatti, almeno coi saponi resinati più comuni.

Altri fra i vari metodi per la determinazione della resina nei saponi sono, ad esempio: quello di LEISTE e STIEPEL (1), basato sulla solubilità dei resinati alcalini nell'acetone, e quello di FORTINI (2), basato sul fatto che gli acidi resinosi, in soluzione petrolica, sono attaccati dall'acido nitrico, mentre gli acidi grassi non lo sono (3).

11. Determinazione della glicerina. – Questa trovasi nei saponi d'impasto e in quelli molli o potassici (3-5%), nei quali già trovasi per il modo di preparazione, nonchè nei saponi trasparenti o alla glicerina, nei quali si aggiunge appositamente.

Per la sua determinazione si sciolgono in acqua calda 20-25 gr. di sapone, si decompone con acido solforico diluito, si filtra onde separare gli acidi grassi, si neutralizza il liquido filtrato, si defeca con acetato di piombo, si porta a volume, si filtra e in una parte aliquota del filtrato si dosa la glicerina col metodo al bicromato (Vedi Glicerina).

Se il sapone contiene olii eterei, zucchero, destrina o altre sostanze ossidabili dal bicromato, questo metodo non è applicabile. In questi casi si evapora il liquido acquoso defecato, con aggiunta di calce e si estrae poi la glicerina con alcool ed etere nello stesso modo indicato per i grassi (V. pag. 415).

12. Ricerche sulla natura dei grassi costituenti il sapone. – I caratteri esteriori dei saponi danno già qualche indizio sulla natura delle materie grasse impiegate nella fabbricazione dei saponi stessi. I saponi bianchi e marmorizzati sono per lo più preparati con sevo, olii di oliva, di arachide, di sesamo, di cotone, di cocco; quelli gialli possono contenere resina, olio di palma; quelli verdi o bruni olio al sol-

(1) *Chem. Z.-Blatt*, 1914, I, pag. 577.

(2) *Ann. di chim. appl.*, 1918, vol. IX, pag. 102.

(3) Durante la stampa del presente volume è stato pubblicato anche un altro metodo da MC NICOLL (*Journ. Soc. chem. Industry*, 1921, T., pag. 124), che per la sua semplicità, speditezza ed esattezza (almeno secondo i dati riferiti dall'autore) meriterebbe di essere provato. Questo metodo consiste nel far bollire per 30 minuti, con refrigerante a riflusso, gr. 2 del miscuglio di acidi grassi e resinosi ottenuto dal sapone in esame, con 20 cm.^{3} di una soluzione di acido naftalin-β-solfonico al 4% in alcool metilico anidro: gli acidi grassi si eterificano, quelli resinosi no. Dopo raffreddamento si titola la soluzione con una soluzione seminormale di idrato potassico in alcool metilico. Contemporaneamente si fa una prova testimonio, nelle stesse condizioni, con altri 20 cm.^{3} della soluzione metilica dell'acido solfonico. Dalla differenza fra le due titolazioni si calcola la resina ammettendo che 1 cm.^{3} di KOH N-2=gr. 0.173 di resina. Nel liquido neutralizzato si può anche controllare la resina per pesata.

furo, resina. Inoltre dal punto di solidificazione, dal numero di acidità, dal numero di iodio, da alcune reazioni cromatiche degli acidi grassi ricavati da un sapone, e da altre ricerche sugli stessi, si può, sino ad un certo punto e non senza difficoltà nei miscugli complessi, arguire con quali grassi è stato preparato il sapone stesso.

Per esempio: I saponi preparati con oleina danno acidi grassi che solidificano a bassa temperatura (sotto 10°) e contengono soltanto piccole quantità di acidi solidi (per le ricerche di questi, Vedi pag. 415).

I saponi all'olio di cocco danno acidi grassi con num. di acidità superiore a 205 e num. di iodio basso.

Quelli all'olio di lino o ad altri olii seccativi contengono ossiacidi insolubili a freddo nell'etere di petrolio e danno acidi grassi con num. di iodio alto.

I saponi all'olio di cotone, di sesamo, di arachide, danno acidi grassi che forniscono le reazioni di Milliau e di Villavecchia-Fabris, e contengono acido arachico (Vedi Olii di cotone, di sesamo, di arachide, al Cap. precedente).

I saponi con resina danno la reazione di questa con anidride acetica ed acido solforico (Vedi al n. 10).

Per sapere se in un sapone entrino grassi animali e vegetali, si può fare la ricerca delle colesterine e fitosterine (Vedi a Grasso di maiale).

Gli olii e i grassi di pesce o di altri animali marini si riconoscono con la reazione di Tortelli e Jaffe (V. pag. 476) da farsi sugli acidi grassi.

13. Ricerca delle sostanze estranee contenute nei saponi. – Queste possono essere di varia natura, e principalmente le seguenti:

a) Sostanze minerali. Possono essere cloruri, solfati, carbonati, fosfati alcalini, vetro solubile, borace, spato pesante, caolino, talco, sabbia silicea, pomice, tripolo, ecc. In alcuni saponi (specialmente polveri) si trovano anche agenti ossidanti, come perossido di sodio, perborati, percarbonati, persolfati.

Tutte queste sostanze si possono riconoscere e dosare trattando il sapone con alcool forte ed esaminando il residuo insolubile coi soliti metodi analitici, tanto qualitativamente che quantitativamente.

b) Sostanze organiche varie. Possono consistere in amido, fecola, destrina, zuccheri (saccarosio, glucosio, melazzo), colla vegetale, albumina, caseina. Anche queste sostanze rimangono insolubili quando si tratta il sapone con alcool forte e si possono riconoscere nel residuo insolubile per mezzo del microscopio e della tintura di iodio (amidi, destrina), del potere rotatorio e riducente (zuccheri), del modo di bruciare (sostanze albuminoidi).

c) Alcool. Circa 50 gr. di sapone si sciolgono in 100 cm.^{3} di acqua tiepida; si decompone con acido solforico diluito, in leggero ec-

cesso, si filtra; si neutralizza con potassa il liquido filtrato (che non deve essere molto più di 150 cm.^{3}), e si distilla raccogliendo 100 cm.^{3} di distillato. Di questo si determina la densità, dalla quale si calcola l'alcool. L'alcool trovato, moltiplicato per 2, dà l'alcool contenuto in 100 gr. di sapone.

d) Profumi. Questi consistono in olii essenziali vari o in nitrobenzolo (essenza di mirbana). Per la loro ricerca si scioglie in poca acqua 30-50 gr. di sapone, si decompone con leggero eccesso di acido solforico diluito e si distilla in corrente di vapore, raccogliendo il distillato in un cilindro molto stretto.

L'olio volatile si raduna in goccioline o in un esile straterello alla superficie dell'acqua distillata. Aggiungendo poi dell'etere, travasando il tutto in un piccolo imbuto separatore, lavando il cilindro con altro etere, sbattendo, poi togliendo l'acqua ed infine lasciando evaporare il soluto etereo a temperatura ordinaria, in una piccola capsulina, si isola l'olio volatile che può identificarsi dall'odore o da altri caratteri, se è in quantità sufficente.

Per identificare il nitrobenzolo, si scioglie in poco alcool l'estratto etereo ottenuto nel modo suindicato, vi si aggiunge un pezzetto di zinco e 2-3 cm.^{3} di acido solforico diluito; si lascia a sè per 2-3 ore, poi si filtra in una capsulina e si espone il filtrato per un istante ai vapori di cloro sprigionantisi da un tubo da saggio in cui siasi posto un po' di clorato potassico dell'acido cloridrico conc.: si produce una bella colorazione violetta persistente (*Armani e Barboni*).

È da tener presente che i saponi a base d'olio di cocco o di palma danno, col vapor d'acqua, piccole quantità di acidi volatili di odore speciale, da non confondersi con quello dei saponi contenenti profumi aggiunti.

e) Sostanze medicamentose. Si fanno saponi medicinali con le più svariate sostanze, per lo più antisettiche, fra le quali si può citare: formalina, acido fenico, naftalina, catrame, ittiolo, canfora, zolfo, acido salicilico, acido borico, sali di mercurio, composti arsenicali, succhi di piante medicinali, ecc.

La *formaldeide* si riconosce acidificando leggermente la soluzione acquosa del sapone con acido solforico diluito, distillando e facendo sul distillato le reazioni della formaldeide (V. l'art. Latte: pag. 364).

L'*acido fenico* si scopre all'odore e si identifica acidificando la soluzione acquosa del sapone con acido solforico diluito, filtrando, sbattendo il liquido acquoso con etere, separando l'etere, evaporandolo, riprendendo il residuo con acqua e saggiando la soluzione con cloruro ferrico (colorazione violetta) o con acqua di bromo (precipitato bianco). Occorrendo farne la determinazione quantitativa, si sciolgono in acqua,

con aggiunta di soda, 5-10 gr. del sapone; si sbatte la soluzione con etere; il liquido acquoso si tratta con un eccesso di cloruro sodico per precipitare tutto il sapone; si filtra, si lava la parte insolubile con una soluzione satura di cloruro sodico; si acidifica il liquido con acido solforico diluito e così si ha l'acido fenico che si dosa col bromo (Vedi Acido fenico, Vol. I, pag. 601).

La *naftalina*, la *canfora*, l'*acido salicilico* si ricercano sbattendo con etere la soluzione acquosa del sapone (non filtrata), separando il soluto etereo, evaporandolo ed esaminando il residuo. Oppure si scioglie il sapone in acqua, si aggiunge una soluzione di cloruro di bario, si filtra e poi si lava il precipitato con alcool od etere, si fa evaporare il soluto alcoolico o etereo e si esamina il residuo.

Il *catrame*, l'*ittiolo* si riconoscono all'odore e al colore e si possono separare coi sistemi suindicati per la naftalina, ecc.

Nello stesso modo si possono estrarre i succhi di piante medicinali.

Lo *zolfo* si riconosce facendo digerire il sapone con solfuro di carbonio, filtrando, evaporando ed esaminando il residuo.

I *composti mercuriali* e *arsenicali*, l'*acido borico* e simili si ricercano decomponendo il sapone con acido cloridrico o nitrico, a caldo, filtrando e saggiando il liquido acquoso coi reattivi di questi composti.

f) Olii minerali, di resina, paraffina, trementina, ecc. Queste sostanze si riconoscono estraendo con etere il sapone. Per lo più i miscugli di sapone con olii minerali o di resina, vaseline e simili, costituiscono dei lubrificanti od unti da carro, della cui analisi si è trattato all'articolo Lubrificanti (Vedi Vol. I, pag. 651).

***

Per il giudizio da darsi su di un *Sapone*, in seguito all'analisi, non si hanno ancora criteri ben definiti e generalmente adottati. Tuttavia si può basarsi sulle proposte della *Commissione per la classificazione dei diversi tipi di saponi puri commerciali*, fatte all'assemblea dell'U. S. I. del dicembre 1904 (relazione Romagnoli: Vedi *Industria saponiera*, 1904, pag. 191), e su quelle della Relazione del prof. G. Gianoli: *Sulla classificazione commerciale dei saponi per gli usi comuni e industriali* (Vedi *L'Industria*, 1912, pag. 107).

GLICERINA

Si hanno in commercio le *Glicerine gregge* (*Glicerina di saponificazione, di sottoliscivie, di distillazione*), costituite da liquidi giallognoli sino a bruni, di odore disgustoso e sapore acre; e le *Glicerine purificate* (*Glicerina raffinata, distillata e bistillata, per dinamite*), costituite da liquidi siropposi, incolori o quasi, inodori, di sapore dolce.

L'analisi delle glicerine commerciali comprende dei saggi qualitativi per accertarne la purezza, e varie determinazioni quantitative,

che servono a verificarne il valore commerciale o la bontà per determinati usi. Secondo che trattasi di glicerine gregge o pure, le ricerche e determinazioni da farsi sono le seguenti:

A. Glicerina greggia.

Le acque gliceriche di saponeria, tal quali o concentrate (come ordinariamente vengono in commercio) sono più o meno impure per sali minerali vari (cloruri, solfati, solfuri, solfiti, iposolfiti, calce, alcali) e sostanze organiche (saponi, sostanze catramose e albuminoidi, ecc.). La loro analisi comprende le varie determinazioni qui sotto descritte ai num. 1-19 (1).

Per un'analisi sommaria delle glicerine gregge concentrate sono sufficienti, di solito, le determinazioni della densità, del residuo a 160°, delle ceneri, della glicerina (col metodo al bicromato).

Presa del campione. – Il campione della glicerina greggia da analizzare deve essere preso da tutti i recipienti che formano la partita e possibilmente appena questi furono riempiti, perchè le glicerine gregge contengono spesso delle sostanze sospese che col tempo si depositano.

Se la sedimentazione delle materie sospese è già avvenuta, per ottenere un buon campione medio, è utile far uso di una sonda speciale (2).

Se durante la presa del campione si avvertono materie in sospensione, se ne fa cenno nel verbale di prelevamento, in cui notasi altresì la temperatura e la forma e capacità dei recipienti, qualora essi non siano tutti uguali.

1. Densità. – Si determina a 15° con un densimetro ordinario per avere il peso specifico o con un areometro Beaumé per avere il grado Beaumé.

2. Determinazione delle ceneri e degli alcali totali. – 2-5 gr. di glicerina, pesati in una capsula di platino, si evaporano cautamente a fiamma diretta e si carbonizza il residuo alla più bassa temperatura possibile.

Si riprende poi la massa carboniosa con acqua bollente, si filtra e si lava. Il filtro col suo contenuto carbonioso si incenerisce nella stessa capsula di platino; poi vi si aggiunge la soluzione acquosa unitamente alle acque di lavatura, si evapora a bagno maria e si incenerisce nuovamente, avendo ogni cura a che le ceneri non fondano.

(1) Metodi fissati, nel 1911, da una Commissione internazionale di analisti americani, inglesi, tedeschi e francesi, in seguito al Congresso dei fabbricanti di glicerina tenutosi in Londra nel 1909 (Vedi: *Zeitschr. ang. Chem.*, 1911, I, pag. 865 e *L'Industria chimica*, 1911, pag. 245).

(2) La descrizione e il disegno di questa sonda si trovano nei periodici indicati nella nota precedente.

Le ceneri così ottenute si pesano, indi si sciolgono in acqua e se ne determina l'alcalinità con un acido normale (indicatore l'aranciato di metile), che si esprime poi in Na_2O per 100 gr. di glicerina.

3. Determinazione degli alcali caustici liberi. – In un palloncino da 100 cm.^{3} si pesano 20 gr. della glicerina in esame; si sciolgono in 50 cm.^{3} di acqua distillata bollita di recente; vi si aggiunge un eccesso di soluzione di cloruro di bario ed 1 cm.^{3} di soluzione alcoolica di fenolftaleina; si porta a volume con acqua bollita, si agita energicamente e si lascia in riposo. Infine si prelevano, con una pipetta, 50 cm.^{3} del liquido chiaro, e si titolano con un acido normale.

Il contenuto in alcali liberi per 100 gr. di glicerina si esprime in Na_2O.

4. Determinazione degli alcali allo stato di carbonati. – Gr. 10 del campione si diluiscono con 50 cm.^{3} di acqua distillata; si aggiunge una quantità di acido normale corrispondente a quella necessaria a neutralizzare gli alcali totali, trovata al n. 2; si fa bollire con refrigerante a ricadere per 15-20 minuti; si lava il refrigerante con acqua distillata bollita di recente; infine si titola l'acidità libera con idrato sodico normale, indicatore la fenolftaleina.

Si calcola il percento in Na_2O; da questo si sottrae il percento di Na_2O trovato al n. 3; la differenza rappresenta il percento di Na_2O allo stato di carbonato.

5. Determinazione degli alcali combinati cogli acidi organici. – Il percento di Na_2O allo stato di sali organici si calcola sottraendo dall'Na_2O totale (n. 2) la somma Na_2O libero + Na_2O carbonato (n. 3 e 4).

6. Determinazione dell'acidità. – Gr. 10 del campione, sciolti in 50 cm.^{3} di acqua bollita di recente, si titolano con idrato sodico normale, indicatore la fenolftaleina. Il risultato si esprime in Na_2O necessario a neutralizzare l'acidità di 100 gr. di glicerina.

7. Determinazione del residuo a 160°. – In un palloncino graduato da 100 cm.^{3} si pesano 10 gr. di glicerina, si diluiscono con poca acqua, e si addizionano di acido cloridrico o di idrato sodico normali (secondo che il campione è alcalino od acido) in quantità tale che la glicerina venga ad assumere una alcalinità corrispondente al 0.2% di Na_2O (1). Indi si porta a volume, si agita, si prelevano 10 cm.^{3} del liquido, o una quantità minore se la glicerina è molto impura, in modo che il residuo da pesarsi non superi i 30-40 mgr., e si versano in una capsula di porcellana a fondo piatto del diametro di 6 cm. e della profondità di 12 mm. tarata. Si evapora a bagno maria la maggior parte

(1) A gr. 0.2 di Na_2O corrispondono cm.^{3} 6.45 di acido cloridrico o di idrato sodico normale.

dell'acqua, indi si pone il saggio in una stufa ad aria munita di termometro, di cm. 30 × 30 × 30, il cui fondo poggia su una lastra di ferro dello spessore di 20 mm. e portante a metà altezza un ripiano coperto da cartoncino di amianto sul quale si colloca la capsula contenente la glicerina. Si scalda a 160° sino a quando non si svolgono più che tracce di tenui vapori; poi si toglie la capsula dalla stufa, si lascia raffreddare, si aggiunge 0.5-1 cm.^{3} di acqua, si fa oscillare la capsula in modo da ottenere un liquido omogeneo, e si rievapora da prima a bagno maria, poi sopra la stufa scaldata a 160° sino a che il residuo, rimesso entro la stufa, non schiumeggi più. Per questa operazione occorrono in generale 2-3 ore.

Quando si è raggiunto questo punto, si mantiene la capsula entro stufa a 160° per 1 ora precisa; poi si toglie, si lascia raffreddare in essicatore ad acido solforico, e si pesa. Indi si ritratta il residuo con acqua, si rievapora, si secca, si mantiene un'altra ora a 160°, come precedentemente, e così di seguito si ripetono uguali operazioni sino a che fra una operazione e la successiva non si produca una perdita non superiore a mgr. 1 a 1.5 per ora.

Il peso del residuo a 160° va poi *corretto* per l'alcali o l'acido aggiunto al saggio onde portarne l'alcalinità al grado voluto. Trattandosi di glicerine acide, si tolgono gr. 0.022 per ogni cm.^{3} di alcali normale aggiunto. Trattandosi di glicerine alcaline si toglie la cifra risultante dalla trasformazione di Na OH e $Na_2 CO_3$ in Na Cl. Il peso così corretto, rapportato a 100, rappresenta il residuo a 160° per 100 gr. di glicerina.

Questo residuo va conservato per la eventuale determinazione delle impurezze acetilabili (V. al n. 10 *A*).

8. Determinazione del residuo organico. – Il residuo organico è rappresentato dalla differenza tra il residuo a 160° e le ceneri.

È da osservare però che il CO_2 formatosi per la trasformazione dei sali alcalini di acidi organici durante l'incenerimento, non è contenuto nel residuo organico.

9. Determinazione dell'acqua. – In un vetrino da orologio della capacità di 15 cm.^{3} si pongono 2-3 gr. di asbesto molto voluminoso, previamente bene lavato con un acido, con acqua e disseccato a 100°; il tutto si ripone entro un essiccatore a vuoto e ad acido solforico, alla pressione di 1-2 mm. di mercurio, e vi si lascia sino a peso costante. Poscia si fanno sgocciolare sull'asbesto, in modo che siano da questo uniformemente assorbiti, 1-1.5 gr. della glicerina in esame; si pesa esattamente, si ripone nell'essiccatore, alla pressione suindicata, e vi si mantiene sino a peso costante (di solito occorrono circa 48 ore alla temp. di 15°). La perdita di peso rappresenta l'acqua, che poi si riferisce a 100 gr. del campione.

10. Determinazione della glicerina. – Per questa determinazione si possono seguire i due metodi seguenti (1):

A) METODO DELL'ACETILAZIONE, applicabile alle glicerine gregge, purchè contengano meno del 50% di acqua.

Reattivi. Occorrono i reattivi seguenti:

a) *Anidride acetica* purissima, diligentemente esaminata circa la sua purezza, e che in una prova di eterificazione in bianco non richieda più di 0.1-0.2 cm.^{3} di idrato sodico normale, e bollita per 1 ora con acetato sodico non imbrunisca che leggermente.

b) *Acetato di sodio secco puro,* ottenuto fondendo il sale commerciale in una capsula di platino, poi polverizzando rapidamente e conservando in vaso chiuso, entro essiccatore. Deve essere assolutamente esente di umidità.

c) *Soluzione normale di soda caustica,* da prepararsi con ogni cura, impiegando acqua ben bollita, e che deve essere del tutto priva di carbonati.

d) *Acido solforico normale.*

e) *Soluzione di fenolftaleina,* 0.5 p. in 100 p. di alcool e neutralizzata.

Modo di operare. In un palloncino a fondo rotondo da circa 120 cm.^{3} ben lavato e seccato, si pesano rapidamente gr. 1.25 a 1.50 della glicerina in esame; vi si aggiungono gr. 3 di acetato sodico e cm.^{3} 7.5 di anidride acetica; si congiunge il palloncino con un piccolo refrigerante a ricadere mediante innesto a smeriglio o tappo di gomma (usando quest'ultimo, esso deve prima depurarsi esponendolo ai vapori di anidride acetica bollente) e si fa bollire dolcemente per 1 ora circa. Indi si lascia raffreddare alquanto; si aggiungono 50 cm.^{3} di acqua calda (a circa 80°) bollita di recente, facendoli passare per il tubo del refrigerante; si agita, scaldando alquanto, se occorre, ma non oltre 80°, sino a soluzione completa (salvo pochi fiocchi neri dovuti a impurezze); si lascia raffreddare completamente; si rilava il tubo del refrigerante con altra poca acqua bollita; si stacca il palloncino; si lava il tappo o la congiunzione a smeriglio; si filtra tutto il liquido in un pallone da 1 litro circa; si lava a fondo palloncino e filtro con acqua bollita e fredda; si aggiungono 2 cm.^{3} di fenolftaleina e si neutralizza con idrato sodico normale sino a debole colorazione rosso-gialliccia, avendo cura di agitare continuamente il liquido nel mentre si fa sgocciolare da una buretta la soluzione alcalina.

Raggiunto il punto di neutralizzazione, si aggiungono ancora 50 cm.^{3} della soda caustica normale; si chiude il pallone con tappo mu-

(1) Raccomandati dalla Commissione internazionale citata a pag. 526.

nito di un lungo tubo di vetro che fa da refrigerante a ricadere; si fa bollire dolcemente per 15 minuti; si raffredda rapidamente, e si titola l'eccesso di alcali con l'acido solforico normale, sino al riapparire della colorazione risso-giallognola primitiva.

Contemporaneamente si fa una prova testimonio nelle stesse condizioni sudescritte.

Dalla quantità di soda normale consumata per saponificare la triacetina (differenza fra i cm.^{3} di soda aggiunta dopo la neutralizzazione ed i cm.^{3} di acido occorsi per l'ultima titolazione), diminuita di quella eventualmente trovata nella prova testimonio si calcola la glicerina sapendo che 1 cm.^{3} di alcali normale = gr. 0.03069 di glicerina.

Trattandosi di *glicerine gregge di sottoliscivie*, nel caso che queste contengano più di 2.5% di residuo organico a 160° (Vedi al n. 8), bisogna procedere alla acetilazione (nel modo sudescritto) anche del residuo a 160° ottenuto come al n. 7; e, qualora si ottenga un risultato corrispondente ad oltre il 0.5% di glicerina, sul residuo stesso, la quantità di glicerina così calcolata, oltre il 0.5, si diffalca da quella trovata nel campione tal quale.

Per le *glicerine di saponificazione distillate* e simili, l'acetilazione del residuo organico va fatta quando esso superi l'1%, procedendo come nel caso precedente, cioè tenendo conto soltanto della glicerina eccedente il 0.5%.

B) Metodo al bicromato. *Reattivi*. Occorrono i seguenti reattivi:

a) *Bicromato potassico* purissimo, polverizzato, essiccato a 110°-120° e conservato in vaso ben chiuso.

b) *Soluzione titolata di bicromato*. Gr. 7.4564 del bicromato *a*) si sciolgono in acqua e la soluzione si porta ad 1 litro.

c) *Solfato ferroso-ammonico*, da titolarsi col bicromato nel seguente modo: si sciolgono gr. 3.7282 di bicromato in 50 cm.^{3} di acqua e 50 cm.^{3} di acido solforico diluito *g*); si aggiunge un conveniente eccesso di solfato ferroso-ammonico esattamente pesato (per es., gr. 33-34); poi si titola questo eccesso mediante la soluzione di bicromato *b*), indicatore il ferricianuro di potassio e impiegando il procedimento alla tocca. Si calcola poi a quanto bicromato corrisponde ogni gr. di solfato ferroso-ammonico (per prodotti puri 1 gr. di solfato = 0.125 gr. di bicromato).

d) *Carbonato di argento*, da prepararsi per ogni singola operazione trattando 140 cm.^{3} di una soluzione al 0.5% di solfato di argento con 4.9 cm.^{3} di soluzione normale di carbonato sodico, lasciando depositare il precipitato, decantando il liquido e lavando una volta per decantazione.

e) *Acetato basico di piombo*, ottenuto facendo bollire per 1 ora una soluzione al 10% di acetato neutro con un eccesso di litargirio e filtrando a caldo.

f) *Ferricianuro di potassio*, in soluzione all'1 per mille.

g) *Acido solforico diluito* con acqua a volumi uguali.

Modo di operare. Gr. 20 del campione si introducono in un palloncino da 250 cm.^{3}; si porta a volume con acqua; si prelevano 25 cm.^{3} della soluzione (=gr. 2 di sostanza) che si versano in un pallone da 100 cm.^{3}; vi si aggiunge il carbonato di argento *d*), e dopo circa 10 minuti, 5 cm.^{3} di acetato di piombo *e*); si porta a volume e in più si aggiungono cm. 0.15 di acqua per compensare il volume del precipitato; si agita energicamente; si filtra per filtro asciutto, rigettando i primi 10 cm.^{3} di filtrato; il resto si rifiltra se passa torbido (1); si prova in una piccola porzione se una nuova aggiunta di acetato di piombo dà ancora precipitato e in caso affermativo si ripete il trattamento sudescritto con altri 25 cm.^{3} della soluzione originale, ma impiegando 6 cm.^{3} di acetato piombico (ciò si verifica di raro).

Poscia si prelevano 25 cm.^{3} del filtrato (=gr. 0.5 di sostanza), che si introducono in un bicchiere pulitissimo (lavato con bicromato e acido solforico); vi si aggiungono 12 gocce di acido solforico diluito (1 : 4) per precipitare l'eccesso di piombo e poi gr. 3.7282 di bicromato in polvere *a*) e 25 cm.^{3} di acqua. Quando il bicromato è tutto sciolto, si aggiungono 50 cm.^{3} di acido solforico diluito *g*), e si introduce il bicchiere in un bagno d'acqua bollente ove lo si mantiene per 2 ore, avendo cura di ripararlo da vapori organici (alcool, ecc.) e dalla polvere. Indi si lascia raffreddare; si aggiunge un eccesso di solfato ferroso-ammonico esattamente pesato (p. es. 5-7 gr.) e infine si titola questo eccesso di sale ferroso mediante il bicromato *b*), indicatore il ferricianuro potassico col procedimento alla tocca.

Sapendo dalla titolazione del solfato ferroso-ammonico indicata sopra al reattivo *c*) a quanto bicromato corrisponde ogni grammo del solfato ferroso-ammonico, si calcola la quantità di bicromato consumata per ossidare la glicerina, e da essa la quantità di glicerina contenuta nel saggio sapendo che 1 gr. di bicromato=gr. 0.13411 di glicerina.

ESEMPIO: 1° *Titolazione del solfato ferroso-ammonico.* Per la soluzione di gr. 3.7282 di bicromato e gr. 33 di solfato ferroso-ammonico (Vedi pag. 530, lett. *c*) si impiegarono cm.^{3} 49 della soluzione di bicromato al 7.4564 per litro. Quindi a gr. 33 del solfato corrispondono gr. $3.7282+(49 \times 0.0074564)=4.0935$ di bicromato e ad 1 gr. del solfato stesso gr. 0.124 di bicromato.

(1) Per ottenere un filtrato limpido conviene aggiungere qualche cm.^{3} di soluzione di solfato sodico al 10%, si intende prima di portare a volume.

2° *Determinazione della glicerina.* Per la soluzione contenente gr. 0.5 della glicerina in esame, gr. 3.7282 di bicromato e gr. 7 di solfato ferroso-ammonico (Vedi pag. 531, Modo di operare) si impiegarono cm.^{3} 75 della soluzione di bicromato al 7.4564 per litro e quindi $75 \times 0.0074564 =$ gr. 0.5592 di bicromato. Dunque per ossidare la glicerina più i gr. 7 del solfato aggiunto occorsero gr. $3.7282 + 0.5592 = 4.2874$ di bicromato.

Ora, sapendo dalla titolazione di cui al n. 1 che per ossidare i 7 gr. del solfato aggiunto occorrono gr. $7 \times 0.124 = 0.868$ di bicromato, si deduce che per ossidare la sola glicerina sono occorsi gr. $4.2874 - 0.868 = 3.4194$ di bicromato.

Infine, sapendo che gr. 1 di bicromato = gr. 0.13411 di glicerina e che si è impiegato gr. 0.5 di sostanza, la percentuale di glicerina pura (G) contenuta nella glicerina in analisi sarà data da:

$$G = \frac{3.4194 \times 0.13411 \times 100}{0.5}$$

e quindi

$$G = 91.7.$$

A proposito dei due metodi sudescritti, adottati dalla Commissione internazionale, è da osservare che, secondo Tortelli e Ceccherelli (1), sarebbe veramente esatto soltanto il secondo, cioè quello al bicromato. Il metodo all'acetina, secondo le accurate indagini di questi autori, darebbe risultati poco costanti e inferiori al vero.

Gli autori stessi propongono poi alcune modificazioni al metodo al bicromato, riguardo le quali si rimanda alla memoria originale.

Altre modifiche allo stesso metodo, per renderlo più rapido e semplice, furono proposte da Leittle e Fenner (V. *Ind. sapon.*, 1917, pag. 167).

11. Saggi con acetato di piombo e con acido cloridrico. – 5 cm.^{3} circa di glicerina si diluiscono con 10 cm.^{3} di acqua e si divide il liquido in due porzioni: all'una si aggiunge una soluzione di acetato basico di piombo, all'altra dell'acido cloridrico diluito, e si osserva se formasi intorbidamento o precipitato.

Questi saggi servono per distinguere le glicerine gregge di saponificazione da quelle di distillazione (V. considerazioni alla fine di questo articolo).

B. Glicerina pura.

Nelle glicerine pure si determina il peso specifico e si ricercano le varie eventuali comuni impurezze (metalli pesanti, solfati, cloruri, ossalati, calce, arsenico, acroleina, acido formico, grassi) o sofisticazioni (zucchero, destrina). In alcuni casi si dosano i cloruri, ed occorrendo il residuo a 160° o si fanno le altre determinazioni descritte per le glicerine gregge. Nella glicerina per dinamite si fa anche un saggio di nitrificazione.

1. Peso specifico. – Si determina con la bilancia di Westphal od anche col picnometro o col densimetro.

(1) *Annali di chimica applicata*, 1914, I, pag. 514.

Se la glicerina è pura, si può, dal peso specifico, calcolarne per differenza anche il contenuto in acqua, servendosi della tabella seguente:

TABELLA XLVII.

Peso specifico delle glicerine.

PESO SPECIFICO secondo		Per cento in peso di glicerina	PESO SPECIFICO secondo		Per cento in peso di glicerina
Lenz a 12°-14° acqua a 12° = 1	Gerlach a 15° acqua a 15° = 1		Lenz a 12°-14° acqua a 12° = 1	Gerlach a 15° acqua a 15° = 1	
1.2691	1.2653	100	1.2212	1.2184	82
1.2664	1.2628	99	1.2185	1.2157	81
1.2637	1.2602	98	1.2159	1.2130	80
1.2610	1.2577	97	1.2016	1.1990	75
1.2584	1.2552	96	1.1889	1.1850	70
1.2557	1.2526	95	1.1733	1.1711	65
1.2531	1.2501	94	1.1582	1.1570	60
1.2504	1.2476	93	1.1455	1.1430	55
1.2478	1.2451	92	1.1320	1.1290	50
1.2451	1.2425	91	1.1183	1.1155	45
1.2425	1.2400	90	1.1045	1.1020	40
1.2398	1.2373	89	1.0907	1.0885	35
1.2372	1.2346	88	1.0771	1.0750	30
1.2345	1.2319	87	1.0635	1.0620	25
1.2318	1.2292	86	1.0498	1.0490	20
1.2292	1.2265	85	1.0374	—	15
1.2265	1.2238	84	1.0245	1.0245	10
1.2238	1.2211	83	1.0123	—	5

2. Ricerca delle impurezze e sofisticazioni. – Si fa mediante i saggi seguenti:

a) Si scioglie 1 vol. della glicerina in esame in 5 vol. di acqua e della soluzione si osserva la reazione alla carta di tornasole: la glicerina pura deve essere neutra.

Parti aliquote della soluzione stessa si trattano poi con idrogeno solforato e solfuro ammonico per la ricerca di *metalli pesanti* (imbrunimento); con cloruro di bario per la ricerca dei *solfati;* con nitrato di argento per i *cloruri;* con cloruro di calcio per gli *ossalati;* con ossalato ammonico per i *sali di calce.*

b) 1 cm.³ di glicerina si tratta con 5 cm.³ di reattivo di Bettendorf per la ricerca dell'*arsenico:* non devesi osservare colorazione alcuna nello spazio di un'ora.

c) 1 cm.³ di glicerina, diluito con 5 cm.³ di acqua, si addiziona di 2-3 gocce d'una soluzione di permanganato potassico all'1%: il li-

quido deve rimanere colorato in rosso per 1 minuto (assenza di *impurezze organiche* in genere).

d) 1 cm.^{3} di glicerina ed 1 cm.^{3} di ammoniaca si riscaldano a 60°, poi si aggiungono 3 gocce di nitrato d'argento: l'apparire di una colorazione o di un deposito bruno, nello spazio di 5 minuti, dinota presenza di *acroleina*, di *acido formico*.

e) 1 cm.^{3} si scalda con 1 cm.^{3} di soluzione d'idrato sodico al 15%: se svolgesi odore di ammoniaca è indizio di *sali ammoniacali;* se il liquido si colora in giallo è indizio di *glucosio*. La presenza di quest'ultimo si può poi confermare facendo bollire qualche goccia della glicerina col liquido di Fehling (precipitato rosso).

f) 1 cm.^{3} si scalda leggermente con acido solforico diluito e si nota se svolgesi odore rancido sgradevole (*sostanze grasse*); indi si neutralizza e si fa bollire col liquido di Fehling (*zucchero*).

g) 1 vol. di glicerina si tratta con circa 2 vol. di alcool forte: un intorbidamento dinota presenza di *gomme* o *destrina*.

h) Si evaporano alcuni cm.^{3} di glicerina in una piccola capsula e si nota se lasciano residuo (*sostanze minerali*, in genere).

3. Determinazione dei cloruri. – Una quantità pesata di glicerina si fa bruciare cautamente; si carbonizza il residuo a bassa temperatura; si liscivia con acqua e nella soluzione si determina il cloro volumetricamente col metodo al tiocianato (V. Vol. I, pag. 28).

4. Prova di nitrificazione (per la glicerina da dinamite). – In un bicchiere molto largo si versano 150 gr. di miscela nitrificante (1 p. in peso di acido nitrico di D. = 1.5 e 2 p. in peso di acido solforico di D. = 1.845) e su questa si fanno sgocciolare, con precauzione e raffreddando esternamente il bicchiere, gr. 20 della glicerina in esame. Poscia si travasa il prodotto, con molta precauzione, in un cilindro graduato e si osserva se la nitroglicerina si separa prontamente e se limpida e chiara. Quando poi la nitroglicerina si è nettamente separata dal liquido acido, se ne misura il volume, il quale, moltiplicato per 1.6009 (peso spec. della nitroglicerina, a 15°), ne dà il peso.

***

Le *Acque gliceriche* provenienti direttamente dalla saponificazione delle sostanze grasse, coi vari sistemi in uso, presentano ordinariamente i seguenti caratteri:

Acque di saponificazione (in autoclave con calce, magnesia, ossido di zinco): possono contenere 6-16% circa di glicerina secondo la quantità di acqua e di vapore immessa nell'autoclave; contengono calce, magnesia o zinco e quantità variabili di impurezze organiche.

Le acque provenienti da saponificazione acida (solforica) sono acide.

Liscivie o *Sottoliscivie di saponeria*, provenienti dalla precipitazione del sapone mediante il sale: contengono 5-8% circa di glicerina, con cloruro sodico in quantità notevole, soda caustica, carbonato sodico, solfiti, iposolfiti, solfuri, sapone, sostanze albuminoidi.

Acque di idrolisi provenienti dai processi di scissione dei grassi col reattivo Twitchell e simili o coi fermenti (semi di ricino): possono contenere 12-19% circa di glicerina, sono acide e ricche in sostanze organiche (albuminoidi).

Le *Glicerine gregge* risultanti dalla concentrazione (per lo più previa depurazione sommaria) delle acque gliceriche suindicate presentano ordinariamente i caratteri seguenti:

Glicerina gr. di saponificazione: giallognola fino a bruna; facilmente decolorabile col nero animale; odore non sgradevole; reazione neutra o debolmente acida o alcalina; D.= 1.240-1.242=circa 28° B.; contiene 85-90% di glicerina, non più di 1.5% di residuo organico a 160°, circa 0.5% di ceneri; con acetato di piombo e con acido cloridrico diluito si intorbida appena.

Glicerina gr. di distillazione: giallo-chiara; odore sgradevole; sapore acido astringente; D.=1.240-1.242=circa 28° B.; contiene 84-86% circa di glicerina, sino a circa 2%, e talvolta più, di residuo organico a 160°, sino a 5% di ceneri; con acetato basico di piombo dà un precipitato voluminoso; con acido cloridrico diluito si intorbida.

Glicerina gr. di liscivia, di sottoliscivia o di saponeria: giallognola sino a nerastra; odore più o meno sgradevole; sapore dolciastro salato o disgustoso agliaceo, se molto impura; D.=1.30 circa; contiene intorno a 80% di glicerina (talvolta sino a 86%), quantità variabili di residuo organico a 160° (nelle qualità migliori non dovrebbe superare il 3%), sino a 10% di ceneri, costituite principalmente da cloruro sodico, con poco carbonato e, nelle qualità inferiori, solfato, solfito, iposolfito, solfuro, solfocianuro e talvolta arsenico. Si distingue facilmente dalle altre glicerine gregge per la presenza del cloruro sodico.

Glicerina gr. Twitchell e di fermentazione: bruna, con odore e sapore disgustosi; D.= 1.24 circa; contiene 80-90% di glicerina e quantità variabili di residuo organico a 160° e di ceneri, secondo le materie grasse originarie.

Le *Glicerine raffinate* si distinguono in: *raffinata industriale, distillata* (bionda, bianca I o officinale) e *bidistillata*. La raffinata industriale è incolora o gialliccia, inodora, di sapore dolce non sgradevole, ma contiene ancora delle impurezze, cioè sino a 1% di residuo organico a 160° e sino a 0.5% di ceneri.

Le glicerine distillate e bidistillate devono essere prive o quasi delle varie impurezze indicate per la Glicerina pura al n. 2.

La glicerina bidistillata purissima, per uso medicinale, deve specialmente corrispondere ai vari saggi indicati al n. 2.

La *Glicerina per dinamite* deve avere peso specifico non inferiore a 1.2625 (99% circa di glicerina); deve essere perfettamente neutra; non deve contenere più di 0.025% di cloruri (calcolati come Na Cl) nè più di tracce minime di solfati, calcio, magnesio, alluminio, ferro ed altre impurezze; non deve lasciare più del 0.25% di residuo a 160° (comprese le ceneri); deve corrispondere al saggio col permanganato di cui alla lettera *c* (V. pag. 533); alla prova di nitrificazione deve dare non meno di 200% di nitroglicerina (rendimento teorico 246.7%), la quale deve separarsi prontamente in un liquido incoloro o quasi e perfettamente limpido.

Capitolo X.

OLII ESSENZIALI

Gli olii essenziali, detti anche *Olii eterei*, *Olii volatili*, *Essenze*, sono prodotti di composizione più o meno complessa, formati da miscugli di sostanze con funzioni chimiche diverse, comprese nei gruppi seguenti:

1. *Idrocarburi*, raramente della serie grassa (eptano, octilene, mircene, ocimene, varie paraffine, terpeni e sesquiterpeni alifatici), più spesso della serie aromatica, come stirolo, cimolo, e specialmente terpeni (santene, pineni, sabinene, canfene, fenchene, limonene, dipentene, terpinoli, terpineni, silvestrene, fellandreni) e sesquiterpeni (cadinene, cariofillene, santalene, cedrene, ed altri meno comuni).

2. *Alcoli*, fra i quali gli alcoli metilico, etilico, butilico ed isobutilico, isoamilico, exilico, eptilico, octilico, nonilico, undecilico, benzilico, feniletilico, fenilpropilico, cinnamico; linalolo (licareolo, coriandòlo), geraniolo (lemonolo, rodinolo, reuniolo), nerolo, citronellolo (reuniolo, rodinolo di alcuni autori), terpineoli, isopulegolo, mentolo, borneolo, santalolo, ed altri poco comuni. Gli alcoli trovansi negli olii essenziali sia allo stato libero sia in combinazione con vari acidi, allo stato di eteri (v. oltre); l'alcool etilico assai raramente libero.

3. *Aldeidi*, come quelle acetica, butirrica, isovalerianica, capronica, octilica, nonilica, decilica, laurinica, benzilica, cuminica, fenilacetica, cinnamica, salicilica, anisica; il citral, il citronellal, la vaniglina, l'eliotropina (piperonal), il furfurolo.

4. *Chetoni*, fra i quali: metileptenone, carvone, pulegone e isopulegone, diidrocarvone, mentone, canfora, fencone, tuione (tanacetone), irone; raramente metil- ed etil-amilchetone, metil-eptilchetone, metil-nonilchetone.

5. *Fenoli* ed *Eteri fenolici*, come timolo, carvacrolo, cavicolo e metilcavicolo, anetolo, timo-idrochinone, betelfenolo, eugenolo, aceto-eugenolo, metileugenolo, isoeugenolo, metilisoeugenolo, safrolo, isosafrolo, asarone, apiolo, dillapiolo, diosfenolo.

6. *Acidi*, formico, acetico, propionico, butirrico, isovalerianico, metil-etilacetico, caproico, caprilico, caprinico, laurinico, miristico, palmitico, stearico, metacrilico, angelico, tiglinico, oleico, ossimiristico, succinico, citronellinico, teresantalico, benzoico, fenilacetico, cinnamico, salicilico, anisico, veratrico, metil-p-cumarico. Questi acidi trovansi ordinariamente, per la massima parte, eterificati coi vari alcoli surricordati; allo stato libero se ne trovano di solito piccole quantità, dovute per lo più a decomposizione degli eteri; eccezionalmente si trovano acidi liberi in notevole quantità (acido miristico nell'olio d'ireos, acido valerianico nell'olio di valeriana del Messico).

7. *Eteri composti* (*Eteri*), che trovansi in quasi tutti gli olii essenziali e spesso ne costituiscono la parte odorosa caratteristica. Essi risultano da combinazioni dei vari alcoli ed acidi sunnominati e sono principalmente: acetati di etile, linalile, geranile, citronellile, terpinile, bornile, mentile; limitatamente: formiati di geranile, citronellile, terpinile, bornile; isovalerianati di bornile e mentile; benzoati di metile, etile, benzile, cinnamile; salicilati di metile, etile, amile.

8. *Lattoni*, come la cumarina e l'alantolattone.

9. *Ossidi*, come il cineolo o eucaliptolo.

10. *Composti azotati*, fra i quali l'acido cianidrico, per lo più sotto forma di glucosidi (amigdalina), di cianuri di benzile e di allile; l'acido antranilico sotto forma di antranilato e metilantranilato di metile; l'indolo, lo scatolo (raro).

11. *Composti solforati*, costituiti da eteri dell'acido isolfocianico con alcuni radicali alcoolici, principalmente con allile e contenuti in alcuni olii essenziali (di senapa, aglio e simili) sotto forma di glucosidi (sinigrina, glucococlearina, sinalbina).

L'analisi degli olii essenziali, allo scopo di identificarli, di stabilirne il valore o accertarne la purezza, si basa sulle determinazioni di alcuni caratteri fisici, di qualche componente speciale (eteri, alcoli, aldeidi, ecc.), e sulle ricerche di alcune sostanze che più generalmente si impiegano per sofisticare gli olii essenziali.

Si tratterà da prima (*Metodi generali*) dei metodi da seguirsi per le determinazioni e ricerche suindicate; indi (*Parte speciale*) dell'analisi particolare di alcuni fra i più importanti olii essenziali.

METODI GENERALI

I caratteri fisici che hanno maggiore importanza per l'analisi degli olii volatili sono, oltre l'aspetto e l'odore: peso spec., potere rotatorio, indice di rifrazione, punto di solidificazione, distillazione, solubilità (V. numeri 1 a 7). I componenti degli olii stessi che più spesso occorre dosare sono: eteri, alcoli, aldeidi, chetoni, fenoli (V. numeri 8 a 11). Infine i sofisticanti più comuni da ricercare sono: spirito, olii minerali e grassi, essenza di trementina, e qualche olio volatile di poco valore (V. n. 12).

1. Caratteri organolettici.

Per l'apprezzamento della qualità e purezza di un olio essenziale ha speciale importanza il carattere dell'odore, che si apprezza bene soffregando qualche goccia dell'olio fra le mani, oppure imbevendone una listerella di carta da filtro o un batuffolo di cotone.

2. Peso specifico.

Si determina nei soliti modi, cioè con la bilancia di Westphal o con un picnometro e di solito alla temperatura di 15°. Non potendo avere a disposizione che piccole quantità di sostanza, si usa utilmente un piccolo picnometro in forma di tubo ad **U** (V. Cap. Spiriti pag. 263). Operando a temperatura diversa da 15° si può riportare il peso spec. a 15° per mezzo del coefficiente medio 0.00075, da aggiungersi per ogni grado di temperatura superiore o da togliersi per ogni grado inferiore a 15°.

Il peso specifico degli olii volatili sino ad ora noti varia da 0.696 (olio di Pinus sabiniana) a 1.188 (olio di gaulteria); i pesi specifici inferiori a 0.8 sono rari. Gli olii più leggeri dell'acqua sono generalmente quelli ricchi in idrocarburi, in alcoli (liberi o eterificati), in aldeidi o chetoni, come ad esempio gli olii di aneto, angelica, arancio, bergamotto, carvi, citronella, coriandoli, cumino, eucalipto, geranio, lavanda, limone, neroli, rose. Gli olii di p. spec. molto vicino ad 1 o superiore ad 1 sono generalmente quelli contenenti un fenolo o derivati fenolici in quantità notevole, oppure alcuni eteri, come ad esempio, gli olii di anice, di gaulteria, di chiodi di garofano, di sassofrasso. Anche gli olii volatili contenenti prodotti solforati hanno un peso spec. elevato, come quelli di senapa e di radice di reseda.

Il p. spec. di ogni olio essenziale non è però sempre costante, influendo su di esso la cultura delle piante da cui l'olio è stato ricavato, il modo di preparazione o di purificazione dell'olio, l'età di questo ed altre cause.

3. Potere rotatorio.

Si determina con un polarimetro a penombra di Laurent a luce gialla, usando un tubo di 10 cm. (con gli olii molto colorati si può usare anche tubi da 5 e da 2.5 cm.). L'osservazione si fa generalmente a 15° o a 20°, e per la maggior parte degli olii essenziali la temperatura non ha grande influenza sul potere rotatorio; però per quelli di limone e di arancio è necessario fare una correzione per la temperatura (V. più avanti ai rispettivi articoli).

Per gli olii essenziali si dà, di solito, la rotazione diretta espressa in gradi di cerchio riferita ad un tubo da 10 cm., che si indica con α o α_D.

Il potere rotatorio specifico $[\alpha]_D$ si può desumere dalla formula:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \times d}$$

dove α è la rotazione osservata, l la lunghezza del tubo in decimetri, e d il peso spec. dell'olio.

Non avendo a disposizione un polarimetro si può anche adoperare un saccarimetro scala Ventzke, non tenendo conto del diverso potere dispersivo del quarzo rispetto alle essenze. In questo caso i gradi saccarimetrici ottenuti si dividono per 2.89 per avere la rotazione in gradi di cerchio, essendo, come per il saccarosio, un grado Ventzke = 0.3465 gradi di cerchio. L'osservazione si fa usando tubi da 10, da 5 o da 2.5 cm. secondo il potere rotatorio dell'olio (1).

Il potere rotatorio degli olii essenziali non è sempre costante; spesso anzi oscilla entro limiti discretamente distanti. Però la determinazione di questo indice non è mai da omettersi, poichè è di grande aiuto per la ricerca delle sofisticazioni, specialmente nei casi degli olii a potere rotatorio molto elevato, come quelli di limone, di arancio.

4. Indice di rifrazione.

Si determina per mezzo dei *Rifrattometri*, di cui il tipo più comune ed usato è quello di Abbe (2).

---

(1) È superfluo avvertire che, usando un saccarimetro a scala Wentzke, non si potrà, con tubo da 10 cm., osservare che quelle essenze le quali abbiano un potere rotatorio destrogiro inferiore a circa 34° di cerchio, ed un potere rotatorio levogiro inferiore a circa 10° di cerchio. Nel caso contrario occorrerà fare le osservazioni in tubi da 5 o da 2.5 cm., oppure spostare convenientemente le scale del saccarimetro.

(2) Altri rifrattometri sono quello di *Pulfrich* (per la descrizione v. *Ann. Labor. Chim. Centrale Gabelle*, vol. V, parte 2ª, pag. 7) e quello di *Pulfrich ad immersione*, il quale è di facile maneggio e dà risultati assai esatti, e che, con l'aggiunta di un prisma ausiliario speciale, si può usare anche per piccole quantità di liquido.

Il *Rifrattometro di Abbe* (fig. 69) consta d'un piede pesante che porta un cannocchiale *a* girevole intorno ad un asse orizzontale, insieme a un settore graduato *b*. Intorno allo stesso asse gira pure un sistema di prismi *c* collegato rigidamente ad un'alidata *d* che scorre sul settore suddetto *b* e serve alla lettura della graduazione (1). La parte inferiore del cannocchiale *a* è costituita da un tamburo graduato girevole sul proprio asse mediante una vite *e*, e contenente un compensatore per eliminare la dispersione che si ha adoperando la luce bianca. Infine il piede dell'apparecchio porta uno specchio mobile *s*.

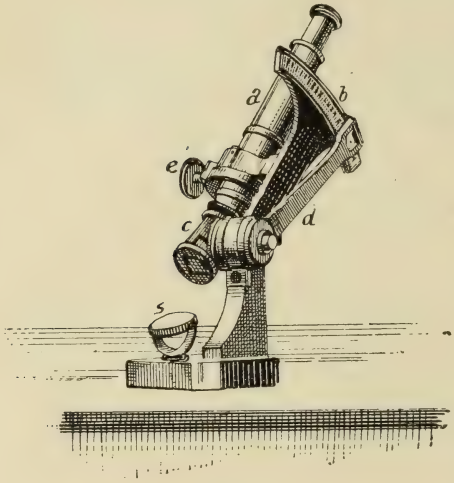

Fig. 69.

Il sistema *c* è formato di due prismi che combaciano formando un parallelepipedo. Fra essi si pone una goccia del liquido da esaminare, in modo che collocando al posto i due prismi la goccia si espande e forma un velo liquido fra essi.

I raggi luminosi vengono riflessi dallo specchio *s* verso il sistema dei prismi, attraversato il quale, penetrano nel cannocchiale *a*.

Per fare l'osservazione, si sposta l'alidada *d* finchè, avendosi la riflessione totale sulla superficie del velo liquido interposto fra i prismi, la metà inferiore del campo visivo (che è munito di un reticolo) appare oscura. In generale la linea di separazione è colorata e sfumata; occorre allora girare la vite *e* finchè detta linea appare il più possibile netta e scolorata. Ciò ottenuto, si legge la graduazione del settore e quella del compensatore. Indi si gira ancora la vite *e* fino ad ottenere la linea di separazione colorata, e poi la si riporta alla posizione giusta muovendo l'asta *d*. La media fra le due letture della scala del settore *b* dà l'indice di rifrazione rispetto alla linea gialla *D* di Fraunhofer; la media delle due letture del compensatore serve a calcolare, mediante una tabella annessa all'apparecchio, la dispersione fra le linee *D* ed *F* di Fraunhofer.

(1) In alcuni apparecchi più recenti il sistema di prismi è circondato da un involucro a doppia parete, nel quale si può far circolare acqua a temperatura costante, similmente al burrorifrattometro (V. pag. 375).

La determinazione si fa possibilmente a 20°. Operando a temperature diverse, si riporta l'indice a quella temperatura servendosi del coefficiente 0.00035 per ogni grado di temperatura.

L'indice di rifrazione degli oli essenziali non è, in generale, molto diverso da olio ad olio: esso può oscillare fra 1.43 e 1.62 circa, per temperature intorno a 20°; tuttavia può servire in alcuni casi per la ricerca delle sostanze estranee.

5. Punto di solidificazione.

Per la determinazione esatta del punto di solidificazione di alcuni olii essenziali si deve impiegare l'apparecchio rappresentato dalla fig. 70.

Ad un grande bicchiere cilindrico di vetro *C* si adatta un coperchio metallico con foro centrale per il quale passa un tubo da saggio *b*; in questo si introduce un altro tubo da saggio *a*, di diametro più piccolo e alquanto allargato nella parte superiore; il tubo *a* si chiude con un coperchio metallico portante un foro, attraverso il quale passa un termometro *t* diviso in mezzi gradi, che resta trattenuto da tre linguette a molla convenientemente fissate sotto il foro del coperchio.

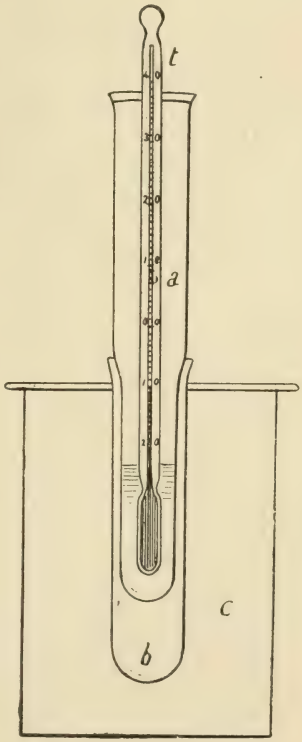

Fig. 70.

Per fare il saggio, si riempie dapprima il vaso esterno con acqua fredda e pezzi di ghiaccio (per gli olii di anice o di badiane), oppure con miscuglio frigorifero di neve e sale (per olio di finocchio). Indi si versa nel tubo interno *a* una quantità di olio essenziale che occupi un'altezza di 5 cm. e vi si immerge il termometro, evitando di toccare con questo le pareti del tubo. Si lascia raffreddare, senza agitare, sino a che il termometro segna una temperatura di circa 5° al disotto del punto di solidificazione presunto dell'olio in esame e allora si provoca la solidificazione agitando e strofinando lungo le pareti del tubo col termometro. Se l'olio rimane liquido, si lascia cadere in esso un frammento dell'olio solidificato a parte o un cristallino di anetolo e allora l'olio si rappiglia subito in una massa cristallina, con svolgimento di calore. Si favorisce la cristallizzazione del prodotto agitando continuamente col

termometro, la cui colonna sale rapidamente sino ad un massimo, a cui si arresta. Questa temperatura massima rappresenta il punto di solidificazione dell'olio saggiato.

La maggior parte degli olii essenziali diventa solida solo a bassa temperatura, perciò la determinazione del punto di solidificazione si fa praticamente per un numero ristretto di olii essenziali, specialmente per quelli di anice, di badiane, di finocchio, di rose, di ruta, che sono ricchi in principii facilmente cristallizzabili. Questa determinazione, nei casi in cui si può fare, dà un buon criterio per giudicare del valore e della purezza degli olii.

Gli olii di anice, di badiane, di finocchio solidificano facilmente per il loro contenuto in anetolo; i due primi fra 15°-20°, il terzo fra 3°-6°. L'olio di rose bulgaro solidifica da 19° a 24° e quello tedesco da 27° a 37°, per il loro contenuto in stearoptene. L'olio di ruta solidifica fra 8° e 10° per il contenuto in metil-nonil-chetone. Quanto più alto è il punto di solidificazione di questi olii tanto più essi sono pregiati. Un abbassamento nel loro punto di solidificazione indica che sono stati addizionati di sostanze estranee oppure che sono stati privati in parte dei loro principî caratteristici.

6. Punto di ebollizione. - Distillazione frazionata.

Per determinare il punto di ebollizione, o per meglio dire i limiti di temperatura entro i quali distilla un olio essenziale, si usa un palloncino comune a distillazione, con il collo piuttosto lungo. Si nota la temperatura alla quale cominciano a distillare le prime gocce, quella alla quale passa la maggior parte dell'olio, e la temperatura massima alla quale distillano le ultime porzioni.

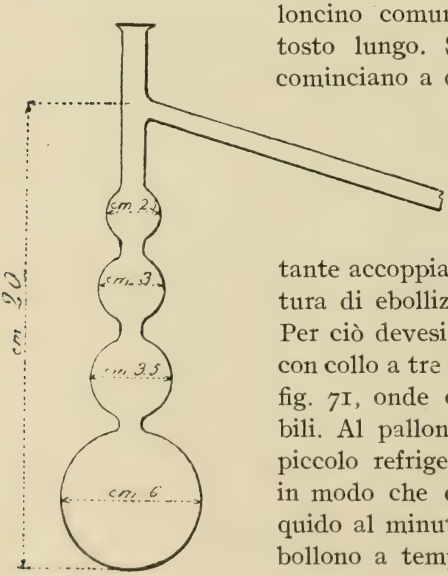

Fig. 71.

Di solito però è più importante accoppiare la determinazione della temperatura di ebollizione con la distillazione frazionata. Per ciò devesi usare un palloncino a distillazione con collo a tre bolle delle dimensioni indicate nella fig. 71, onde ottenere sempre risultati paragonabili. Al palloncino va naturalmente adattato un piccolo refrigerante. L'ebollizione deve regolarsi in modo che distillino da 40 a 60 gocce di liquido al minuto. Gli olii o le frazioni di essi che bollono a temperatura molto elevata (sopra 200°) si possono anche distillare a pressione ridotta (20-40 mm.).

In ogni caso, per evitare i sussulti del liquido che bolle vi si aggiunge qualche pezzettino di pomice o un pizzico di talco.

Gli olii essenziali, costituiti da miscugli di sostanze diverse, non hanno un punto di ebollizione fisso, ma bollono entro limiti di temperatura talvolta molto distanti: in generale fra 120°-300° circa. La distillazione frazionata serve sia per separare i vari costituenti degli olii essenziali, sia per scoprirne le frodi. Per esempio, è facile con la distillazione scoprire l'aggiunta di alcool o di eteri di petrolio, che bollono sotto 100°. Anche l'aggiunta di essenza di trementina si può, in molti casi, scoprire colla distillazione frazionata (V. oltre al n. 12).

7. Solubilità.

Gli olii volatili sono facilmente solubili in vari solventi organici, come alcool assoluto, etere, cloroformio, benzolo, solfuro di carbonio, benzina, olio di paraffina, etere acetico, acido acetico glaciale. Nell'alcool diluito sono più o meno solubili secondo la loro natura.

Per l'analisi hanno speciale importanza le prove di solubilità nell'alcool di 90°, di 80° e di 70°. Il saggio relativo si fa in un cilindro di vetro graduato in ½ cm.^{3}, nel quale si misura 1 cm.^{3} dell'olio da saggiare, poi vi si aggiunge, a poco a poco, agitando bene, l'alcool sino ad ottenere una soluzione limpida, e si nota il volume d'alcool necessario. In alcuni casi una ulteriore aggiunta di alcool può produrre un intorbidamento, ed anche di ciò si tien conto.

Il saggio va fatto a temperatura costante: ordinariamente a 20° circa.

Gli olii ricchi in sostanze ossigenate (eteri composti, fenoli, ecc.) danno spesso con l'etere di petrolio, l'olio di paraffina o il solfuro di carbonio, delle soluzioni torbide per separazione di goccioline d'acqua, poichè detti olii sciolgono e trattengono piccole quantità di acqua.

Nell'alcool di 90°, 80° e 70° ogni olio essenziale presenta una solubilità abbastanza costante; le prove di solubilità nell'alcool diluito danno utili indicazioni specialmente per scoprire le sofisticazioni con essenza di trementina e con petrolio negli olii solubili nell'alcool di 70° o di 80°, poichè l'essenza di trementina ed il petrolio sono poco solubili nell'alcool di queste concentrazioni. Gli olii grassi si scoprono anche più facilmente per la loro insolubilità nell'alcool di 90°.

8. Determinazione degli eteri composti e degli alcoli combinati, per saponificazione.

Molti olii essenziali contengono degli eteri composti (per lo più acetati) di alcoli delle formule $C_{10}H_{18}O$ (borneolo, geraniolo, terpineolo, isopulegolo, linalolo), $C_{10}H_{20}O$ (mentolo, citronellolo), $C_{15}H_{24}O$ (santalolo), $C_{15}H_{26}O$ (cedrolo). Questi eteri, bolliti con potassa alcoolica, si idrolizzano (saponificano) e dànno l'alcool libero e il sale potassico corrispondente all'acido dell'etere; per ciò gli olii volatili contenenti eteri composti hanno un *numero* o *indice degli eteri*, analogamente alle

sostanze grasse (V. pag. 403), e da questo numero si può desumere il loro contenuto in alcoli combinati allo stato di eteri composti.

La determinazione del numero degli eteri negli olii essenziali si eseguisce come negli olii grassi: se l'olio è acido (1), si satura da prima a freddo l'acidità con una soluzione alcalina titolata e si calcola il *Numero di acidità* (*N. A.*) = mgr. di KOH necessari a saturare gli acidi liberi contenuti in gr. 1 di sostanza; indi si saponifica l'olio a caldo con un eccesso di potassa alcoolica titolata e si calcola il *Numero degli eteri* (*N. E.*) = mgr. di KOH necessari per saponificare gli eteri composti contenuti in gr. 1 di sostanza. Sommando poi il num. di acidità con quella degli eteri si ha il *Numero di saponificazione* (*N. S.*), che però non ha alcuna importanza pratica.

Se l'olio essenziale contiene aldeidi, la determinazione degli eteri per saponificazione non è attendibile, perchè l'alcali reagisce anche con le aldeidi.

Se l'olio contiene fenoli, bisogna eliminarli mediante agitazione a freddo con una soluzione acquosa alcalina al 3-5%.

Modo di operare. Il modo di procedere per la determinazione degli eteri e degli alcoli rispettivi è il seguente:

1) In un palloncino di buon vetro potassico da circa 100 cm.^{3} si pesa gr. 1.5-2 dell'olio in esame; si diluisce con poco alcool di 95° circa, neutro; si aggiunge qualche goccia di soluzione alcoolica di fenolftaleina e poi, goccia a goccia, agitando continuamente, una soluzione seminormale di idrato potassico, sino a che il liquido del palloncino si colora in rosso e la colorazione non sparisce subito (una decolorazione dopo qualche secondo di minuto indica già eccesso di alcali che reagisce con gli eteri).

Dal numero di cm.^{3} di alcali impiegati, si può calcolare il *numero di acidità* dell'olio (*N. A.*) mediante la formula

$$N.\ A. = \frac{28 \times a}{s}$$

in cui a = cm.^{3} di soluzione alcalina seminormale impiegati; s = peso in gr. della sostanza adoperata.

2) Eseguita la neutralizzazione degli acidi liberi, si introduce nel palloncino un eccesso di soluzione alcoolica seminormale di idrato potassico (generalmente bastano 10 cm.^{3}, ma qualora si constati che non sono sufficienti, se ne aggiungono 20 a 30), poi si chiude il pal-

(1) Gli olii essenziali, salvo poche eccezioni (geranio, vetiver, ireos, valeriana), contengono soltanto piccole quantità di acidi liberi; questi però aumentano negli olii vecchi o male conservati.

loncino con un turacciolo di sughero attraversato da un tubo di vetro lungo circa 1 m., o meglio portante un piccolo refrigerante verticale a bolle, si scalda per circa 1 ora a bagno-maria; indi si lascia raffreddare, poi si aggiungono circa 50 cm ^{3} di acqua, e si titola l'eccesso di alcali con acido solforico seminormale.

La differenza fra il numero di cm.^{3} di alcali introdotti nel palloncino ed il numero di cm.^{3} di acido corrispondente adoperati per neutralizzare l'eccesso di alcali, rappresenta il numero di cm.^{3} di alcali impiegati per saponificare gli eteri composti conteneti nell'olio in esame. Da questa differenza si calcola il *numero degli eteri* (*N. E.*) mediante la stessa formula indicata in 1, tenendo presente che, in questo caso, a = differenza suddetta.

3) Dal num. degli eteri (*N. E.*) si deduce infine il contenuto in etere composto o in alcool corrispondente allo stato di etere, mediante le formule seguenti:

$$1)\ \textit{Etere}\ \% = \frac{N.\ E. \times m}{560 \times b}$$

$$2)\ \textit{Alcool}\ \text{corrispondente}\ \% = \frac{N.\ E. \times m_1}{560 \times b}$$

nelle quali: *N. E.* = num. degli eteri; m = peso molecolare dell'etere cercato; m_1 = peso molecolare dell'alcool corrispondente; b = basicità dell'acido combinato all'alcool.

Ordinariamente si tratta di eteri acetici, per cui $b = 1$, così che, nei casi più comuni di eteri acetici di alcoli delle formule indicate a pagina 543, le percentuali in etere ed in alcool sono date dalle formule seguenti:

Per alcoli di formula	Etere acetico %	Alcool %
$C_{10}H_{18}O$	$\frac{N.\ E. \times 196}{560}$	$\frac{N.\ E. \times 154}{560}$
$C_{10}H_{20}O$	$\frac{N.\ E. \times 198}{560}$	$\frac{N.\ R. \times 156}{560}$
$C_{15}H_{24}O$	$\frac{N.\ E. \times 262}{560}$	$\frac{N.\ E. \times 220}{560}$
$C_{15}H_{26}O$	$\frac{N.\ E. \times 264}{560}$	$\frac{N.\ E. \times 222}{560}$

Il contenuto in eteri di un dato olio essenziale non è sempre costante, perciò anche il suo numero degli eteri può variare entro limiti più o meno distanti (V. tab. XLVIII). Ma la determinazione del numero stesso è importante nell'analisi di alcuni olii volatili, sia per la loro identificazione, sia per scoprirne le falsificazioni, sia ancora per giudicare della bontà degli olii stessi. In alcuni olii, gli eteri composti rappresentano il principio odorante contenutovi, come, ad esempio, l'acetato di linalile negli olii di bergamotto, di lavanda, di petitgrain; l'acetato di bornile nell'olio di foglie di pino; l'acetato di mentile nell'olio di menta; per ciò dalla quantità di etere contenuto in questi olii si può dedurne il valore.

Il numero degli eteri può anche servire a scoprire la presenza di olii grassi, i quali hanno un numero di saponificazione molto alto.

9. Determinazione degli alcoli liberi (acetilazione).

Si procede diversamente secondochè si trovano soltanto alcoli liberi o questi sono accompagnati da eteri o da aldeidi, chetoni, fenoli.

1. Alcoli liberi esclusivamente. — Il contenuto in alcoli liberi (borneolo, geraniolo, terpineolo, linalolo, mentolo, citronellolo, santalolo, alcool tujilico) negli essenziali si ha in questo caso trasformando gli alcoli stessi nei corrispondenti eteri acetici (acetati), mediante ebollizione con anidride acetica, e determinando poi il numero degli eteri del prodotto acetilato.

A tal uopo 10 cm.^{3} dell'olio in esame si trattano con un volume uguale di anidride acetica e 2 gr. di acetato sodico secco, in un palloncino al cui collo si adatta, mediante chiusura a smeriglio, un refrigerante ascendente, e si fa bollire per 1 ora su bagno di sabbia. Dopo raffreddamento, si diluisce con acqua, si scalda per circa ¼ d'ora a bagno-maria, indi si travasa in un imbuto a robinetto, per separare l'olio acetilato dal liquido acquoso. L'olio si lava con acqua o meglio con soluzione di cloruro sodico sino a reazione neutra, e infine si secca sbattendolo con solfato sodico anidro. Dell'olio acetilato così preparato se ne pesano circa 2 gr. e su questi si determina il numero degli eteri nel modo descritto precedentemente (V. pag. 544 al n. 2).

Per mezzo della formula seguente si desume poi il contenuto percentuale in alcool dell'olio in esame:

$$Alcool\ \% = \frac{a \times m}{20\ (s - a \times 0.021)}$$

nella quale: a = cm.^{3} di KOH seminormale impiegati; m = peso molecolare dell'alcool cercato; s = gr. di olio acetilato impiegati.

2. Alcoli ed eteri. – Qualora in un olio, oltre all'alcool libero, sia contenuto anche dell'alcool eterificato, per conoscere la quantità di alcool libero, bisogna determinare il numero degli eteri, come al

precedente n. 8, sull'olio tal quale, poi il num. degli eteri sull'olio acetilato e dalla differenza fra questi due numeri si calcola l'*alcool libero* mediante la formula suesposta. D'altra parte si calcola l'alcool eterificato (acetato) dal num. degli eteri mediante la formula 2) indicata a pag. 545; sommando l'alcool libero e quello eterificato si ha infine l'*alcool totale*.

Il metodo sudescritto permette di dosare esattamente gli alcoli: borneolo, isoborneolo, geraniolo, mentolo, santalolo. Con gli alcoli terziari linalolo, terpineolo, non dà risultati attendibili, perchè questi alcooli si decompongono in parte durante l'ebollizione con anidride acetica. Dovendo dosare questi ultimi alcoli, conviene eseguire l'acetilazione sull'olio diluito con essenza di trementina (5 gr. di olio e 25 gr. di essenza) secondo il metodo di Boulez (1).

3. Alcoli, aldeidi, chetoni, fenoli. – Quando in un olio essenziale si trovino, oltre i principî alcoolici, anche aldeidi, chetoni, fenoli, la determinazione degli alcoli con l'acetilazione non è più esatta, perchè anche queste sostanze reagiscono con l'anidride acetica. In tali casi si può eliminare le aldeidi ed i chetoni facendone dei composti insolubili coi bisolfiti alcalini o con altri reattivi (V. al n. 10. Ricerca delle aldeidi) e poi determinare gli alcoli nell'olio residuo ottenuto. Oppure si può trasformare le aldeidi nei rispettivi alcoli per azione dell'amalgama di sodio, e fare la determinazione degli alcoli prima e dopo l'azione dell'amalgama di sodio, da cui si potrà desumere il contenuto in aldeidi. In questi casi però non si possono ottenere che risultati approssimativi, perchè la separazione e la trasformazione delle aldeidi non avvengono quasi mai in modo rigorosamente quantitativo. I fenoli si eliminano con soluzione diluita di idrato sodico (V. pag. 549).

L'acetilazione ha speciale importanza per l'analisi degli olii essenziali, il cui valore dipende in gran parte dal contenuto in alcoli liberi o eterificati; specialmente per l'analisi degli oli di menta (mentolo), di palmarosa, di geranio, di rose (geraniolo), di coriandoli, di linaloe (linalolo), di sandalo (santalolo).

10. Ricerca e determinazione delle aldeidi e dei chetoni.

Si fanno nei seguenti modi:

1. Ricerca qualitativa. – Gli olii essenziali che contengono aldeidi o chetoni danno le seguenti reazioni:

a) Sbattuti con soluzione di fucsina decolorata (Reattivo di Schiff) danno subito una colorazione rossa intensa (aldeidi).

---

(1) *Bull. Soc. Chim. de France*, 1907, vol. 1, pag. 117. Invece dell'essenza di trementina si può impiegare anche un altro solvente, per es., lo xilolo, il quale non è affatto attaccato dall'anidride acetica.

b) Sbattuti con poca soluzione concentrata di bisolfito sodico, gli olii molto ricchi in aldeidi o chetoni danno una massa cristallina, più o meno facilmente solubile in un eccesso di bisolfito (aldeidi e chetoni).

2. Determinazione quantitativa. – Si fa comunemente coi due metodi seguenti:

a) Metodo al bisolfito. – È fondato sul fatto che alcune aldeidi, come la cinnamica, la benzoica, il citral, formano col bisolfito sodico dei composti solubili in un eccesso di soluzione concentrata dello stesso sale, mentre gli altri componenti non aldeidici degli olii essenziali rimangono indisciolti. Il modo di procedere è il seguente.

In un palloncino da circa 100 cm.^{3} con collo lungo circa 13 cm., del diametro di 8 mm. diviso in decimi di cm.^{3}, si versano 10 cm.^{3} dell'olio essenziale da saggiare (1) e poi un volume uguale di soluzione di bisolfito sodico al 30% (2), si agita bene e si pone a scaldare su bagno-maria sino a che il magma cristallino formatosi cominci a fondere; indi si aggiunge, a poco a poco, e agitando, dell'altra soluzione di bisolfito sino a riempire il palloncino per circa due terzi, e si lascia ancora sul bagno-maria sino a che non si scorgano più particelle solide, il liquido acquoso siasi nettamente separato dall'olio soprastante e non si senta più l'odore caratteristico dell'olio essenziale. Dopo raffreddamento, si aggiunge altro bisolfito per portare tutta la parte oleosa nel collo graduato del pallone e fare arrivare la linea di separazione dei due liquidi esattamente alla prima divisione inferiore del collo stesso.

Dal numero di cm.^{3} di liquido oleoso, che rappresenta la parte non aldeica dell'olio saggiato, si desume, per differenza dal volume di olio essenziale impiegato, la quantità (in volume) di aldeidi presenti.

b) Metodo al solfito o di Burgess. – È basato sul fatto che alcune aldeidi e chetoni formano col solfito sodico dei composti solubili in acqua, purchè si neutralizzi l'idrato sodico che si forma durante la reazione. Si procede nel modo seguente.

Nello stesso palloncino del metodo precedente si introducono 5 cm.^{3} dell'olio in esame, 10-20 cm.^{3} di una soluzione satura di solfito neutro di sodio cristallizzato (40%) preparata di recente e alcune gocce di soluzione di fenolftaleina; si scalda a bagno-maria, agitando di frequente, e di tanto in tanto si neutralizza l'alcalinità, che si manifesta per formazione di idrato sodico, mediante acido acetico diluito 1 : 5, sino a che per nuova aggiunta di solfito, seguitando a scaldare, non si

(1) Se l'olio contiene meno del 40% di aldeidi se ne prendono 5 cm.^{3}

(2) Se la soluzione contiene troppo acido solforoso libero, vi si aggiunge un po' di carbonato sodico.

manifesta più colorazione rossa. Poscia si diluisce con acqua in modo da portare l'olio inattaccato nella parte graduata dal collo del palloncino e, dopo raffreddamento completo, si legge il volume occupato da questa parte. Moltiplicando per 20 il volume stesso, si ha, per differenza, la quantità di aldeidi contenuta in 100 vol. di olio.

La determinazione delle aldeidi e dei chetoni ha importanza per l'analisi di quegli olii essenziali che sono specialmente caratterizzati da principî aldeidici e chetonici, come ad esempio: il citral contenuto negli olii di limone, di lemongrass; il citronellal dell'olio di citronella e di alcuni Eucalyptus; l'aldeide benzoica dell'olio di mandorle amare; l'aldeide salicilica degli olii di Spiraea; l'aldeide anisica degli olii di anice e di finocchio; l'aldeide cuminica dell'olio di comino; l'aldeide cinnamica degli olii di cannella; il carvone dell'olio di carvi; il pulegone dell'olio di menta pulegio; il metilnonilchetone dell'olio di ruta. Ma la determinazione delle aldeidi e dei chetoni presenta sempre delle difficoltà ed i metodi suindicati sono applicabili con sufficiente esattezza soltanto in numero ristretto di casi, e specialmente quando il contenuto in aldeide o chetone sia notevole. Il metodo al bisolfito è applicabile specialmente per la determinazione delle aldeidi cinnamica e benzoica negli olii di cannella e di mandorle amare e sino a un certo punto anche per quella del citral nell'olio di lemongrass. Il metodo al solfito dà buoni risultati negli stessi casi, nonchè per la determinazione del carvone e del pulegone negli olii di carvi e di menta pulegio. Per la determinazione del citral nell'olio di limone V. oltre Essenza di limone (1).

II. Determinazione dei fenoli.

Gli olii volatili che contengono fenoli, sbattuti con una soluzione diluita di soda o potassa caustica, diminuiscono di volume in ragione dei fenoli presenti, poichè questi si sciolgono facilmente negli alcali. La soluzione alcalina così ottenuta, acidificata, lascia poi separare il fenolo, riconoscibile all'odore ed alla reazione con cloruro ferrico (colorazione azzurra-verdastra o rossastra).

Per la determinazione dei fenoli si usa un palloncino col collo graduato uguale a quello che si usa per le aldeidi (V. pag. 548), in cui si misurano volumi uguali (di solito 10 cm.^{3}) di olio da saggiare e di soluzione acquosa al 5% di soda caustica (2); si agita fortemente, poi si aggiunge altra soluzione alcalina per portare la porzione inattaccata

(1) Altri metodi per la determinazione delle aldeidi e dei chetoni sono quelli di Benedikt e Strache (*Num. di carbonile*), di Hanus (alla fenilidrazina), ed altri. Vedi: CHARABOT, DUPONT ET PILLET: *Les Huiles essentiales*, 1899. — I. GUARESCHI: *Nuova Enciclopedia di Chimica*, vol. IX. pag. 1226. — E. GILDEMEISTER: *Die Aeterischen Oele*, 1910, pagina 601. Il metodo del numero di carbonile dà risultati discretamente esatti per la determinazione della benzaldeide nell'olio di mandorle amare, dell'aldeide cuminica nell'olio di comino, del metilnonilchetone nell'olio di ruta. Il metodo di Hanus, secondo questo autore, dà buoni risultati per la determinazione dell'aldeide cinnamica negli olii di cannella.

(2) Operando con olii volatili contenenti eugenolo (di chiodi e steli di garofano, foglie di cannella, pimento, bay), bisogna adoperare una soluzione di idrato sodico al 3%. Con l'olio di chiodi di garofano è bene anche scaldare per 10 minuti a bagno-maria.

nel collo graduato del palloncino, si lascia in riposo, e quando i due liquidi sono nettamente separati e limpidi, si legge il volume occupato dalla parte di olio rimasta insolubile nell'alcali: per differenza si ha il contenuto, in volume, del fenolo.

La determinazione dei fenoli ha speciale importanza per l'analisi degli olii di luppolo (carvacrolo), di timo, di ajowan (timolo), di anice, di badiane, di finocchio (anetolo), di chiodi e di steli di garofano (eugenolo), di sassofrasso (safrolo).

12. Ricerca delle sofistificazioni.

Le sofisticazioni più comuni degli olii essenziali consistono nell'aggiungervi sostanze estranee di poco valore, fra le quali più di fraquente si impiegano: alcool, olii minerali, olii grassi, essenza di trementina, olio di legno di cedro, olio di copaive, olio di balsamo di gurium.In casi speciali si adoperano anche: paraffina o spermaceti, per l'olio di rose; terpeni (prodotti secondari della lavorazione di alcuni olii, specialmente di agrumi) per le essenze di agrumi; acidi ed eteri composti sintetici vari (acidi benzoico, salicilico, oleico, succinato di etile, citrato di etile, tartrato di etile, ossalato di etile, acetato di terpinile, acetine), per gli olii ricchi in eteri, come quelli di bergamotto e lavanda.

In fine si usa anche mescolare ad olii di alto valore degli olii di odore simile, ma di un prezzo molto più basso (olio di geranio in quello di rose, olio di citronella in quello di melissa).

Nella tabella XLVIII si troveranno indicate le più abituali sofisticazioni degli olii volatili. Per la ricerca dei sofisticanti più comuni (alcool, olii minerali, ecc.) si possono, in generale, fare i saggi qui sottodescritti.

1. Alcool. – *a*) Ricerca qualitativa. – Gli olii essenziali mescolati con alcool danno le reazioni seguenti:

a) Scaldando a bagno-maria circa 2 cm.^{3} dell'olio in esame in un tubo da saggio chiuso con un batuffolo di ovatta in cui sia posto un granello di fucsina, l'ovatta si tinge di rosso se l'olio contiene alcool.

b) Poche gocce di olio, sbattute con 5-10 cm.^{3} di acqua, danno un liquido lattescente (gli olii puri si separano prontamente dall'acqua, lasciando questa limpida).

c) Se in un cilindro graduato si misura un dato volume di olio (p. es. 10 cm.^{3}), poi si sbatte con uguale volume di acqua salata, o glicerina diluita (acqua e glicerina parti uguali), indi si lascia in riposo, dopo la separazione completa dei due liquidi, il volume dell'olio si trova diminuito in ragione dell'alcool contenuto. Così si può anche approssi-

mativamente valutare la quantità d'alcool presente. Distillando poi il liquido acquoso si può identificare nel distillato l'alcool etilico con le reazioni indicate al Cap. Vernici.

b) Determinazione quantitativa. – Per una determinazione più esatta, applicabile specialmente alle profumerie, è bene seguire il metodo seguente (1): in un palloncino da 200 cm.^{3} si versano 50 cm.^{3} del prodotto in esame; vi si aggiunge, agitando, una soluzione di allume al 5% sino quasi al segno; si raffredda a 15°; si porta a segno con altra soluzione d'allume; si riagita; si filtra per filtro asciutto, gettando le prime porzioni, se torbide, o rimettendole sul filtro. 100 cm.^{3} del filtrato si diluiscono con un po' d'acqua e si distillano raccogliendo 100 cm.^{3} di distillato; di questo si determina il peso specifico, da cui si desume l'alcool in volume per mezzo delle solite tabelle. Infine moltiplicando per 4 l'alcool così trovato si ha l'alcool in volume per 100 cm.^{3} di prodotto esaminato.

2. Olii minerali. – Il petrolio, gli olii minerali pesanti, l'olio di paraffina si possono scoprire negli olii essenziali per la loro insolubilità nell'alcool di 90°. Essi inoltre ne diminuiscono il peso specifico.

Per la loro determinazione quantitativa bisogna ossidare completamente l'olio essenziale con acido nitrico fumante, come si fa per la determinazione del petrolio nell'essenza di trementina (V. al Cap. XI, n. 10, pag. 587). Devesi notare però che alcuni olii eterei, come quelli di rose, di camomilla, di neroli, contengono già essi stessi degli idrocarburi solidi (paraffine).

3. Olii grassi. – Gli olii volatili misti con olii grassi lasciano una macchia untuosa trasparente, quando se ne facciano evaporare alcune gocce sopra un pezzo di carta.

Le stesse miscele non sono più solubili completamente nell'alcool di 90°, salvo che in presenza d'olio di ricino, il quale però è poco solubile nell'alcool di 70°. E così pure, quando sieno evaporate a bagnomaria, in una capsula, lasciano un residuo abbondante, il quale, scaldato in tubo da saggio con poco bisolfato potassico, emana odore irritante di acreolina, ed ha un elevato numero di saponificazione (180-200). Bisogna notare che anche alcuni olii eterei puri lasciano un residuo all'evaporazione (olii di bergamotto, di limone, di anice, di badiane), ma tale residuo non ha però i caratteri degli olii grassi.

Anche dal numero di saponificazione dell'olio tal quale, si può sospettare un'aggiunta di olii grassi, i quali hanno, in generale, un numero di saponificazione di 180 a 200.

---

(1) Marino D.: *Ann. Labor chim. centrale Gabelle*, Vol. VI, pag. 661.

4. Essenza di trementina. – Negli olii essenziali che non contengono pinene nè quantità rilevanti di altri idrocarburi liquidi la presenza dell'essenza di trementina si può sospettare dall'odore, dalla poca solubilità nell'alcool di 70° (purchè trattisi di olii solubili nell'alcool di questa concentrazione), dal peso specifico, dal potere rotatorio dell'olio tal quale di confronto con quello dei prodotti della sua distillazione frazionata intorno a 160° (tenendo presente che si hanno essenze di trementina levogire e destrogire: V. Essenza di trementina, al Cap. XI). L'identificazione poi si può fare mediante la *Reazione del nitrosocloruro di pinene*, che si eseguisce nel modo seguente.

In un palloncino a tre bolle (V. pag. 542) si distilla lentamente la maggior quantità possibile dell'olio in esame, raccogliendo la frazione che passa intorno a 160°. Si pesa questa frazione in un matraccino conico, vi si aggiungono pesi uguali di acido acetico glaciale e di nitrito di amile, si immerge il matraccino in un miscuglio frigorifero, di neve e sale, indi vi si fa cadere, a poco a poco e agitando, dell'acido cloridrico di D. = 1.17, nella quantità di cm.^{3} 3 per ogni 10 gr. di sostanza impiegata.

Si forma così il *Nitrosocloruro di pinene* in squamette bianche madreperlacee, che si raccolgono su filtro, si asciugano per aspirazione con la pompa, si lavano con alcool di 95° ben freddo, si spremono fra carta bibula, e poi si purificano sciogliendole in poco cloroformio e riprecipitandole con alcool metilico; infine si possono anche ricristallizzare dal benzolo. Il nitrosocloruro di pinene puro fonde a 103°, dando un liquido che schiumeggia e si colora in rosso sangue. Bollito, per un istante, con alcool e poca anilina, dà una soluzione gialla intensa, che, dopo saturazione con acido cloridrico, passa al rosso. Scaldato per qualche tempo, a bagno-maria, con alcool ed un eccesso di piperidina o di benzilamina, indi diluendo con acqua, si separano le corrispondenti *Nitrolamine*, caratteristiche, cioè la *Pinennitrolpiperidina*, che fonde a 118-119° e la *Pinennitrolbenzilamina*, che fonde a 122-123°.

Negli olii essenziali che contengono il pinene o quantità rilevanti di altri idrocarburi liquidi, la ricerca dell'essenza di trementina presenta notevoli difficoltà. In quest casi si ricorre alla determinazione delle proprietà fisiche: peso specifico, temperatura di ebollizione, potere rotatorio sia dell'olio tal quale che delle frazioni che distillano a varie temperature, specialmente sino a 160° (V. ad esempio Essenza di limone), e facendo il confronto con un olio genuino.

5. Olii di legno cedro, di balsamo copaive, di balsamo gurium. – Gli olii volatili di legno cedro, di balsamo di copaive e di balsamo di gurium si prestano bene a sofisticare molti olii essenziali per il loro basso prezzo e leggero odore.

Nelle mescolanze, si possono scoprire per la loro insolubilità nell'alcool di 70° a 90°, per il loro peso specifico elevato (oltre 0.900), per il loro alto punto di ebollizione (250°-285°), e per il loro forte potere rotatorio: olio di legno cedro $\alpha_D = -20°$ a $-44°$; olio di balsamo copaive $\alpha_D = -7°$ a $-35°$ (quello d'Africa è destrogiro da $+16°$ a $+22°$); olio di balsamo gurium $\alpha_D = -35$ a $-130°$ (quello africano è destrogiro).

PARTE SPECIALE

Gli olii essenziali od essenze che si ricavano dai fiori, frutti, scorze, foglie, legni, di moltissime piante, o che si preparano sinteticamente, sono moltissimi. Non tutti hanno però uguale importanza commerciale: alcuni ne hanno pochissima, altri assai rilevante specialmente per alcune regioni. Si tratta qui di seguito, specialmente di quelli che hanno maggiore importanza per noi, cioè delle essenze di agrumi; delle altre di una qualche importanza si tratta nella tabella XLVIII.

Essenze di agrumi

Si ricavano dalla scorza dei frutti degli agrumi (principalmente aranci, bergamotti, limoni) per pressione a mano (sfumatura) o a macchina, più limitatamente per distillazione (dai residui). L'analisi delle essenze di arancio, bergamotto e limone, che sono le più importanti, e le deduzioni di trarne, si fanno nei modi qui sotto descritti. I caratteri delle altre essenze di agrumi meno importanti (chinotto, mandarino, limetta, cedro) si troveranno nella tabella XLVIII.

ESSENZA DI ARANCIO AMARO (Bigarade)

Si ottiene dalla scorza del *Citrus bigaradia* ed è un liquido di colore giallo intenso, con odore di arancio e sapore aromatico amarognolo. È costituita da d-limonene con piccole quantità di citral, di metilantranilato di metile e di altri componenti non bene identificati. Si sofistica generalmente con terpeni di arancio e di limone, essenze di limone e di trementina. La ricerca di queste sofisticazioni si fa procedendo alle determinazioni del peso specifico a 15°, del potere rotatorio, del residuo all'evaporazione, secondo i metodi indicati ad Essenza di limone. (V. pag. 560).

***

L'*essenza genuina* deve avere: D. a 15° = 0.852 — 0.857; potere rotatorio α_D a 20° = +88° a +96°, deve bollire tra 175°-200°; con alcool di 90° dà soluzione torbida. Al potere rotatorio, col metodo Soldaini-Bertè (V. Essenza di limone) deve dare un distillato con rotazione (a 20°) di non meno di 3° superiore a quella dell'essenza. Una rotazione del distillato inferiore di 3° rispetto a quella dell'essenza tal quale è indizio di sofisticazione. All'evaporazione deve lasciare 3-5% di residuo, il quale generalmente è di colore rosso marcato.

ESSENZA DI ARANCIO DOLCE (Portogallo)

Si ricava dalla scorza dei frutti del *Citrus aurantium* (var. *dulcis*) ed è un liquido giallo dorato con odore di arancio e sapore aromatico dolciastro. Contiene limonene (circa 90%), linalolo, terpineolo, alcool nonilico, aldeide decilica, acido caprilico eterificato. Si sofistica come l'arancio amaro (Vedi), ciò che si rileva mediante le determinazioni del peso specifico a 15°, del potere rotatorio, del residuo all'evaporazione (V. Essenza di limone).

A proposito del *potere rotatorio* è da osservare che esso è per questa essenza influenzato dalla temperatura anche più di quello dell'essenza di limone (V. questa) e per riferirlo alla temp. normale di 20° bisogna sottrarre dalla rotazione osservata a temp. t inferiore, il prodotto di $(20° - t) \times 14'$, oppure aggiungere alla rotazione osservata a temp. t superiore il prodotto $(t - 20°) \times 13'$.

***

I caratteri dell'*ess. genuina* sono: D. a 15° = 0.847-0.852; α_D a 20° = +96° a +98°; P. di ebollizione = 176°-200°.

Dati i limiti ristretti entro i quali oscillano il peso specifico e il potere rotatorio, le sofisticazioni di questa essenza si possono scoprire meno difficilmente di quelle dell'arancio amaro.

Al potere rotatorio col metodo Soldaini-Bertè (V. Essenza di limone), la rotazione del distillato dell'essenza d'arancio dolce pura deve essere sempre superiore alla rotazione diretta dell'essenza di almeno 1°.30'; una rotazione inferiore a questo limite è indizio di sofisticazione. Il residuo all'evaporazione deve essere 2-4%.

ESSENZA DI BERGAMOTTO

Si ricava dalla scorza dei frutti del *Citrus Bergamia* e si presenta come un liquido verdognolo o giallo verdastro, di odore fragrante speciale.

Contiene d-limonene, dipentene; acetato di linalile (30-45%, che forma il costutuente essenziale da cui dipende il suo valore; linalolo

libero; uno stearoptene inodoro, detto bergaptene (circa 5%), piccole quantità di sostanze grasse, resinose e ceroidi.

Oltre all'essenza sudescritta, che è la più comune e pregiata, si hanno ancora le seguenti qualità secondarie di olii di bergamotto: *Nero di bergamotto* (*Essenza di bergamotella*), che si ottiene dai frutti immaturi, caduti o guasti, ed è un liquido bruno-cupo, con odore pungente meno gradevole di quello dell'essenza normale. *Distillato di bergamotto*, che si ottiene distillando con acqua i residui (fecce) della lavorazione a macchina dei bergamotti, ed è un liquido incoloro o giallognolo, con forte odore di cotto. *Distillato di bergamotella*, simile al precedente, ma proveniente dalle fecce dei bergamotti immaturi, caduti o guasti (1).

L'essenza di bergamotto è soggetta a molte sofisticazioni. Ad es.: con distillati di bergamotto o bergamotella, nero di bergamotto, essenza di trementina, essenza o terpeni di limone, terpeni di arancio, olii grassi, cere, resina, balsami di Guriun e del Canadà, olio di legno cedro, olii minerali, composti clorurati dell'essenza di trementina, acidi organici, eteri composti varii (dietilsuccinico, trietilcitrico, dietilossalico, laurinico, acetato di terpinile, eteri degli acidi oleico, ftalico, tartarico, acetine). Queste sofisticazioni si fanno per lo più con un certo criterio, cioè aggiungendo all'essenza genuina quantità tali di due o più adulteranti, opportunamente scelti, da non alterare troppo sensibilmente i caratteri dell'essenza stessa (2).

Oltre alle essenze sofisticate si trovano in commercio anche *Essenze di bergamotto artificiali*, composte p. es., di triacetina, terpeni e poca essenza di bergamotto, che servono tal quali o meglio per allungare l'essenza pura (3).

La ricerca delle sofisticazioni, onde poter decidere se un'essenza è o no genuina, si fa con l'analisi completa che comprende le determinazioni e ricerche seguenti:

1. Caratteri organolettici - Peso specifico - Potere rotatorio - Solubilità in alcool di 90° e di 80°. – Queste determinazioni si fanno secondo le prescrizioni date a Metodi generali.

Riguardo al potere rotatorio è da osservare che, trattandosi di un liquido colorato, bisogna fare l'osservazione in un tubo da 2 o 2.5 cm. e riferirla poi a 10 cm.; la temperatura è bene sia fra 15°-20°.

2. Numeri di acidità e degli eteri. – Anche questi si determinano come è indicato a pag. 544. L'acidità si esprime anche in acido

(1) Gli altri caratteri di questi prodotti secondari sono indicati nella nota (1) a pag. 558.

(2) Per es., aggiungendo insieme all'essenza di trementina od ai terpeni di limone o arancio, che abbassano il peso specifico e il contenuto in eteri, degli olii grassi, della resina, dei balsami, degli eteri sintetici, che fanno l'effetto opposto.

(3) Un campione di tali prodotti, analizzato da COEN (*Ann. Lab. Chim. Centrale Gabelle*, vol. VII, pag. 89), aveva: D. = 1.062; α_D = 13°: num. saponific. = 555.

acetico % (num. di acidità $\times$ 0.1071 = $C_2 H_4 O_2$ %). Dal num. degli eteri si calcola il contenuto in acetato di linalile mediante la formula $\frac{N.E. \times 196}{560}$. Dalla percentuale di etere linalilacetico così trovata si detrae quella calcolata per la quantità percentuale di residuo all'evaporazione lasciato dall'essenza in esame (V. al n. 3).

3. Residuo all'evaporazione. – Gr. 5 di essenza si evaporano a bagno-maria, in capsulina tarata, sino a scomparsa dell'odore; poi si pesa il residuo e si riferisce a 100 gr. di essenza.

In questo residuo, sciolto in poco alcool neutro, si determinano i num. di acidità e degli eteri, che sono dovuti alle sostanze resinose grasse e ceroidi contenute naturalmente nell'essenza di bergamotto. Dal num. degli eteri si calcola la corrispondente percentuale d'acetato di linalile (V. al n. 2), indi si calcola la quantità di questo etere contenuta nella percentuale di residuo lasciato dall'essenza, mediante la formula $\frac{a \times r}{100}$ (a = % di acetato di linalile nel residuo; r = % di residuo lasciato dall'essenza). L'acetato di linalile del residuo si detrae da quello trovato nell'essenza, come al n. 2.

4. Distillazione frazionata. (*Metodo Romeo e Moricca*). – Si distillano a pressione ridotta (20-30 mm.), scaldando con bagno ad olio, oppure anche a pressione ordinaria scaldando direttamente, 30 cm.^{3} di essenza, e si raccolgono due frazioni di 5 cm.^{3} precisi. Si determina il potere rotatorio (a 15°-20°), riferendolo ad un tubo di 10 cm., delle due frazioni distillate e del residuo della distillazione.

Si fa poi la media delle rotazioni delle due frazioni distillate, ridotte in minuti, che rappresenta la rotazione che si otterrebbe distillando ⅓ dell'essenza; detta media si divide per la rotazione diretta dell'essenza in esame (determinata secondo il n. 1), anch'essa ridotta in minuti: il quoziente che così si ottiene rappresenta il *rapporto* fra la rotazione dell'essenza e quella del prodotto (⅓) della sua distillazione.

5. Ricerca delle aldeidi. – Si fa col reattivo di Schiff (V. pag. 547) su circa 2 cm.^{3} di essenza sciolti in alcool purissimo: in presenza di aldeidi si ha subito una colorazione rosso-fucsina. Oppure scaldando 2-3 cm.^{3} di essenza sciolti in 10-15 cm.^{3} di alcool purissimo con una piccola quantità di cloridrato di metafenilendiammina: in presenza di aldeidi si ha colorazione giallo-bruna (è tollerabile un leggero ingiallimento).

6. Ricerca delle acetine. – Le acetine si riconoscono sbattendo l'essenza sospetta con acqua, in cui sono solubili: l'acqua che ha sciolto questi eteri avrà quindi un numero di saponificazione e l'essenza, dopo lavata con acqua, presenterà un numero di eteri inferiore a quello dell'essenza originale.

Si possono ricercare anche col metodo seguente (1): 10 cm.^{3} di essenza si sbattono ripetutamente con 40 cm.^{3} di alcool diluito di 10° in cui l'acetina è facilmente solubile, l'essenza praticamente insolubile; dopo riposo si separa il liquido idroalcoolico, filtrandolo per filtro bagnato con lo stesso alcool; si lava l'essenza e il filtro con altre piccole quantità d'alcool di 10°; si evaporano a bagno-maria i liquidi alcoolici sino a piccolo volume (5-10 cm.^{3}). Si riprende questo residuo con alcool neutro, si neutralizza con idrato potassico N/10 (indicatore fenolftaleina), indi si saponifica con idrato potassico N/2 nel solito modo e si tien conto dei cm.^{3} di KOH N/2 necessari per tale saponificazione. Con le essenze genuine bastano 0.1-0.2 cm.^{3} di alcali; con quelle contenenti acetine ne occorre un volume assai maggiore.

Fatta questa operazione, si evapora a secco; si riprende il residuo con un miscuglio di 2 vol. d'alcool assoluto ed 1 vol. di etere anidro; si filtra; si evapora il solvente e il nuovo residuo si scalda con bisolfato potassico: in presenza di glicerina (prodotto di saponificazione dzlle acetine) svolgesi odore di acroleina, i cui vapori tingono in azzurro cupo una cartina bagnata con soluzione recente di nitroprussiato sodico e piperidina.

7. Ricerca dell'acetato di terpinile (*Metodo Schimmel*). – La saponificazione dell'acetato di linalile dell'essenza di bergamotto è completa dopo un ¼ a ½ ora al massimo di ebollizione con la potassa alcoolica N/2; l'acetato di terpinile invece richiede l'ebollizione di almeno 1 ora con l'alcali per essere del tutto saponificato. Per la ricerca di quest'ultimo si fanno quindi sull'essenza in esame due determinazioni del num. degli eteri col metodo indicato a pag. 544, ma in un caso scaldando non più di ½ ora, nell'altro 1 ora o poco più: se i due numeri coincidono o differiscono di non oltre 2, l'essenza non contiene acetato di terpinile; se la differenza fra i due numeri è maggiore di 2, la presenza di quell'etere è provata (il 5% d'acetato di terpinile dà una differenza di 3.5; il 10% di 5.5; il 25% di 11, all'incirca) (2).

8. Ricerca di altri eteri ad acidi fissi (*ossalati, tartrati, succinati, citrati*). – Si saponifica nel solito modo la maggior quantità possibile dell'essenza in esame; si neutralizza l'eccesso di alcali con acido cloridrico diluito in presenza di fenolftaleina; si scaccia l'alcool a bagno-maria; si diluisce con acqua; si estrae con etere, e nella soluzione acquosa si ricercano gli acidi ossalico, tartarico, succinico, citrico, coi soliti metodi analitici.

La presenza di questi eteri si può svelare anche determinando il numero di saponificazione su 2 gr. circa dell'essenza sospetta, nel

(1) Coen E., *Ann. Labor. chim. centrale Gabelle*, vol. VII, pag. 89.
(2) Quantità di acetato di terpinile inferiori al 5% non sono però svelabili con sicurezza.

solito modo e facendo bollire per 1 ora; poi facendo evaporare a secco, riprendendo il residuo con poca acqua, acidificando leggermente con acido solforico diluito, distillando in corrente di vapor d'acqua e raccogliendo 250 cm.^{3} di distillato; infine determinando il numero di acidità di questo distillato. Gli acidi originariamente eterificati dell'essenza genuina distillano quasi totalmente col vapore acqueo, così che il numero di acidità del distillato è soltanto di 5-7 inferiore al numero di saponificazione dell'essenza. Gli acidi degli eteri estranei suindicati invece non distillano col vapore, per cui si potrà sospettare la presenza di tali eteri quando la differenza fra il numero di saponificazione dell'essenza e il numero di acidità del distillato sia superiore a 7.

9. Ricerca dei composti clorurati dell'essenza di trementina. – Si saponifica l'essenza con potassa alcoolica (priva di cloruri), si evapora a secco, si calcina e nel residuo si ricercano i cloruri.

* * *

I caratteri dell'*Essenza di bergamotto genuina* sono i seguenti: D. a 15° = 0.880-0.887. a_D a 15° = + 7° a + 27°; eccezionalmente anche sino a 37°; ordinariamente 8° a 22°. Punto di ebollizione = da 180° in su. Contenuto in acetato di linalile = 30-45%; per lo più 35-40%; base per il valore commerciale 38%. Acidità (espressa in acido acetico) = 0.15-0.20% nelle essenze buone e bene conservate; sino a 0.4 ed oltre in quelle vecchie, alterate. Residuo alla evaporazione 4-6%. Solubile in ½ vol. o più di alcool di 90° ed in 1-1 ½ vol. di alcool di 80°; con quest'ultimo si ottiene talvolta soluzione opalina.

Come si vede dai dati suesposti, i caratteri e la composizione dell'essenza di bergamotto variano entro limiti assai distanti, i quali dipendono dal grado di maturità dei frutti, dalla loro provenienza, dall'andamento della stagione e da altre cause naturali. Ne consegue che è facile sofisticare questa essenza mantenendone i caratteri ed il costituente precipuo (l'acetato di linalile) entro i limiti normali. Per ciò un giudizio sulla purezza di una essenza di bergamotto si potrà dare soltanto basandosi su tutte le ricerche e determinazione suindicate, tenendo presenti le deduzioni che seguono e possibilmente confrontando i risultati dell'analisi dell'essenza in esame con quelli dell'analisi di un'essenza genuina della stessa origine e della stessa annata.

Un *colore* molto cupo, con aumento nel peso specifico, dinota la presenza del nero di bergamotto; *odore* speciale di cotto, con abbassamento del peso specifico e scarsa quantità di eteri, è indizio di distillato di bergamotto (1).

Un *peso specifico* più basso dei limiti normali è indizio di presenza di distillati di bergamotto, di essenza di limone, di terpeni di limone o di arancio, di olii minerali; più alto è indizio di grassi, di balsami, di resina, di nero di bergamotto.

Il *potere rotatorio* è aumentato dall'essenza di limone e dai terpeni; diminuito dall'essenza di trementina levogira; dagli olii minerali.

---

(1) I caratteri del nero e dei distillati di bergamotto sono i seguenti:

Nero di bergamotto: D. a 15° = 0.890 — 0.898; α_D = 0°; acetato di linalile = 20 — 30%; solubile in 1 ½ vol. di alcool di 80°; residuo all'evaporazione = 10% circa.

Distillato di bergamotto: D. a 15° = 0.863 — 0.868; α_D a 15° = + 16° a + 26°; acetato di linalile = 1.5 — 8%; solubile in 1 ½ vol. di alcool di 80°.

Distillato di bergamottella: D. a 15° = 0.866 — 0.870; α_D a 15° = + 2° a + 5°; acetato di linalile = 2.5 — 3.5%; solubile in 1 ½ vol di alcool di 80° e spesso anche in alcool di 75°.

L'incompleta *solubilità* nell'alcool di 80° indica presenza di terpeni, essenza di trementina, olii minerali.

Un'*acidità* superiore a quella indicata per l'essenza genuina può essere dovuta ad aggiunta di acidi organici.

Il *residuo all'evaporazione* delle essenze genuine è 4-6%, il quale ha un numero di eteri di 136-180, corrispondente a 47.6-63% d'etere linalilacetico; e quindi a gr. 4-6 di residuo corrispondono gr. 2.4-3.8 circa d'acetato di linalile. L'essenza di limone, i terpeni, il distillato di bergamotto, gli olii minerali diminuiscono il residuo all'evaporazione; gli olii grassi, i balsami, la resina, alcuni eteri fissi lo aumentano, innalzandone in pari tempo il num. degli eteri.

A proposito del *saggio sulla distillazione frazionata* (V. pag. 556), si tenga presente quanto segue: Nelle essenze genuine la seconda frazione distillata ha potere rotatorio più basso della prima; il residuo ha potere rotatorio positivo, sino a circa + 2 per le essenze a rotazione diretta sino a circa + 16°, e sino a circa + 6° per le essenze a rotazione maggiore.

Il *rapporto* $\frac{\text{pot. rotatorio del distillato ad } \frac{1}{3}}{\text{pot. rotatorio dell'essenza}}$ è tanto più alto quanto più bassa è la rotazione dell'essenza: secondo che si distilla a pressione ridotta di 20-30 mm. od a pressione ordinaria, esso oscilla entro i limiti seguenti:

Rotazione della essenza	Rapporto a pressione ridotta	Rapporto a pressione ordinaria	Rotazione della essenza	Rapporto a pressione ridotta	Rapporto a pressione ordinaria
0			0		
10	3.4	2.7	16	2.4	2.0
11	3.2	—	17	2.3	1.8
12	3.0	—	18	2.2	—
13	2.8	2.5	19	2.1	1.7
14	2.6	2.3	20	2.0	—
15	2.5	2.0			

Se la rotazione della seconda frazione distillata è superiore a quella della prima, ciò indica presenza di essenza di limone, di terpeni, di essenza di trementina (se quest'ultima è destrogira è svelabile soltanto quando sia presente in quantità superiore al 10%); e in tal caso il residuo della distillazione avrà rotazione superiore a + 2° o + 6°, secondo la rotazione diretta dell'essenza in esame.

Se il rapporto $\frac{\text{pot. rotatorio del distillato ad } \frac{1}{3}}{\text{pot. rotatorio dell'essenza}}$ è inferiore al rapporto indicato nella tabella suesposta per una essenza genuina di potere rotatorio uguale o vicino a quello dell'essenza in esame, ciò indica presenza di essenza di trementina levogira o poco destrogira, oppure di quantità notevole (oltre 10%) di essenza di trementina fortemente destrogira, o di distillato di bergamotto (1).

Le *reazioni delle aldeidi* positive indicano presenza di essenza di limone.

Infine si tenga conto dei risultati delle ricerche speciali indicate ai numeri 6, 7 e 8.

(1) A proposito del potere rotatorio e della distillazione frazionata devesi notare che in certe annate, specialmente in quelle molto secche, si hanno essenze di bergamotto con potere rotatorio eccezionalmente alto (sino a 37°) ed in queste il rapporto fra il potere rotatorio del distillato e quello dell'essenza risulta inferiore a 2 (A. Parrozzani: *Le proprietà fisiche e chimiche delle essenze di bergamotto prodotte in Calabria nella campagna agrumaria* 1920-21. — *Ann. R. Staz. sper. per l'industria delle essenze e dei derivati agrumari*, Vol. 1°, 1921)

ESSENZA DI LIMONE

Si estrae dalla scorza dei frutti del *Citrus limonum* mediante pressione a mano (a spugna, sfumatura) o a macchina. È un liquido giallochiaro, talvolta leggermente verdognolo, con odore di limone fresco; col tempo resinifica, si scolora e acquista odore resinoso speciale. È composta per la massima parte (circa 90%) di limonene; contiene inoltre piccole quantità di altri terpeni (canfene, pinene, fellandrene), di sesquiterpene, di cimene, di uno stearoptene (citroptene) e varie sostanze ossigenate, alle quali principalmente è dovuto il suo aroma, come il citral, le aldeidi ottilica e nonilica, il citronellal, il metileptenone, il linalolo e degli eteri (acetati di linalile e geranile, antranilato di metile).

L'essenza di limone si sofisticava in passato con essenza di trementina francese (levogira) e per compensare la diminuzione del potere rotatorio vi si aggiungeva dell'essenza di arancio. Poi si sostituì all'essenza di trementina francese quella americana e quella greca (destrogire), che tuttora si impiegano, benchè raramente. Ma le sofisticazioni ora più comuni si fanno coi *terpeni di limone* (prodotti secondari della preparazione dell'essenza di limone deterpenata), e per compensare la diminuzione del peso specifico e del contenuto in aldeidi, prodotto dall'aggiunta dei terpeni si usano talvolta olii grassi, balsami, cera, olio di paraffina, colofonia, sesquiterpeni, citral, metileptenone.

Per la scoperta delle suindicate sofisticazioni e per determinare il valore dell'essenza, sono da farsi specialmente le determinazioni e ricerche seguenti:

1. Caratteri organolettici - Peso specifico - Solubilità nell'alcool. – Secondo le prescrizioni indicate ai Metodi generali.

La solubilità in alcool si può determinare anche nei modi seguenti:

a) In un tubo da saggio si introducono 2 cm.^{3} esatti dell'essenza in esame e 2 cm.^{3} esatti di alcool di concentrazione determinata (p. es. di 90°); si immerge il tubo in un bagno d'acqua, si riscalda cautamente agitando la miscela di essenza ed alcool con un termometro diviso almeno in mezzi gradi e si nota la temperatura al momento in cui la miscela stessa, da opalescente lattiginosa, diventa limpida omogenea.

b) In un tubo da saggio si introducono volumi uguali di essenza e di alcool (p. es. di 90°); si scalda in bagno d'acqua sino a soluzione completa, poi si lascia raffreddare agitando con una termometro come sopra e si nota la temperatura alla quale il liquido, da limpido, diventa opalescente.

I risultati forniti da questi metodi sono comparabili soltanto se ottenuti in condizioni perfettamente identiche.

2. Potere rotatorio. – Si determina sull'essenza tal quale e sui prodotti di sua distillazione:

A) Sull'essenza. – Si procede come è detto a Metodi generali. È però da tener presente che la rotazione dell'essenza di limone è influenzata dalla temperatura, perciò per avere dati comparabili si deve fare le osservazioni ad una stessa temperatura che ormai per consuetudine è quella di 20°. Qualora l'osservazione sia fatta a temperatura diversa *t*, vi si porta una correzione per avere quella a 20°, e precisamente: se si fa l'osservazione a temperatura inferiore a 20°, bisogna sottrarre, dal numero di gradi osservato, tante volte 9 minuti quanti erano i gradi di temperatura sotto 20°; se si fa l'osservazione a temperatura superiore a 20°, bisogna aggiungere al numero letto tante volte 8 minuti quanti erano i gradi di temperatura sopra 20°.

B) Sui prodotti di distillazione. – Si procede secondo due metodi egualmente buoni, e che specialmente nei casi dubbi sono da eseguirsi entrambi.

1. *Metodo Soldaini e Bertè.* – In un palloncino per distillare del tipo di quello indicato dalla fig. 71 a pag. 542, ma di più piccole dimensioni, cioè della capacità di circa 70-75 cm.^{3}, si introducono 20 cm.^{3} dell'essenza in esame e alcuni frammenti di pomice; si congiunge il palloncino ad un piccolo refrigerante e si chiude con tappo di sughero attraversato da un termometro. Intorno al palloncino, che deve riposare sopra una rete metallica ricoperta di amianto, si adatta un manicotto di cartone di amianto, che lo circondi alla distanza di circa 1 cm. e arrivi quasi alla prima bolla inferiore del collo del palloncino. All'estremità libera del refrigerante si pone un tubetto graduato. Si fa poi bollire l'olio, a pressione ordinaria, regolando l'ebollizione in modo che nel tubo graduato cada una goccia di distillato ogni due secondi circa. Quando il *distillato* ha raggiunto nel tubo graduato un numero di cm.^{3} uguale alla metà di quelli posti a distillare, cioè 10 cm.^{3}, si leva il tubetto graduato e lo si sostituisce con un altro tubo da saggio ordinario, e poi si spegne la fiamma sotto il palloncino. Le poche gocce di liquido che ancora distillano, dopo spenta la fiamma, si versano poi nel palloncino insieme al *residuo* della distillazione.

Il distillato ottenuto come è detto sopra, che, di solito, è torbido per la presenza di piccola quantità d'acqua, si sbatte con poco solfato sodico anidro, si filtra, e poi si polarizza, in tubo da 10 cm., tenendo conto della temperatura. Il grado polarimetrico si rapporta poi alla temperatura di 20° (V. sopra ad *A*).

Dalla rotazione del distillato, confrontata con quella dell'essenza tal quale, si deduce se l'essenza è genuina o mescolata con essenza di trementina o terpeni di limone (V. oltre a deduzioni).

2. *Metodo Schimmel.* – Si procede in modo identico a quello indicato in 1, ma impiegando 50 cm.^{3} di essenza e quindi un palloncino da circa 100 cm.^{3}, e cioè delle dimensioni indicate nella fig. 71 a pag. 542, e raccogliendo il primo decimo distillato, cioè 5 cm.^{3}. Il distillato sbattuto con poco solfato sodico anidro e filtrato, si polarizza in tubo da 2 cm.; la rotazione osservata si moltiplica per 5 e si riferisce alla temp. di 20°.

Anche con questo metodo, dalla rotazione del distillato (la quale è differente da quella del metodo precedente), confrontata con la rotazione dell'essenza, si fanno deduzioni per stabilire la genuinità dell'essenza saggiata e le sue sofisticazioni (V. oltre a deduzioni).

3. Residuo all'evaporazione. – Gr. 5 circa di essenza si evaporano a bagno-maria in capsula, sino a scomparsa di odore marcato; dopo raffreddamento si pesa il residuo, indi si ripone sul bagno-maria per un'altra mezz'ora e si ripesa. Il peso del residuo fisso così ottenuto si rapporta a 100 gr. di essenza.

4. Contenuto in eteri. – A gr. 5 circa di essenza si aggiungono cm.^{3} 10 di soluzione alcoolica di idrato potassico seminormale; si fa bollire, con piccolo refrigerante a riflusso, per 20 minuti; si lascia raffreddare, poi si titola l'alcali rimasto libero con acido solforico seminormale, indicatore la fenolftaleina. La differenza fra i cm.^{3} di potassa alcoolica e quelli di acido solforico, moltiplicata per 9.8 e divisa per il peso della sostanza adoperata, dà il contenuto in eteri (calcolati come acetato di linalile) di 100 gr. dell'essenza in esame.

5. Determinazione del citral. – Si hanno vari metodi per determinare il citral (1) nell'essenza di limone: quelli più comunemente seguiti sono i seguenti.

a) Metodo Romeo. – È basato sul principio che le aldeidi, reagendo con un miscuglio di solfito e bisolfito di sodio o potassio ed acqua, formano un composto solfonato, con produzione di idrato sodico o potassico, il quale neutralizza una quantità equivalente di bisolfito. Per ogni molecola di citral vengono rese neutre tre molecole di bisolfito, corrispondenti a tre equivalenti acidi; così che ad ogni molecola di idrato alcalino corrisponde $\frac{1}{3}$ di molecola di citral.

Per l'esecuzione del metodo si procede nel modo seguente.

1° *Preparazione della soluzione di solfito e bisolfito:* in un litro di acqua distillata si sciolgono gr. 400 di solfito neutro di sodio cristallizzato puro, poi vi si aggiunge una soluzione satura di bisolfito potassico in quantità tale che la soluzione assuma un'acidità corrispondente

(1) Molto probabilmente, insieme al citral, si dosano anche gli altri principii aldeici e chetonici contenuti nell'essenza di limone, ma per consuetudine si considerano come citral.

a cm.^{3} 20 circa di alcali seminormale per 25 cm.^{3} della soluzione stessa (di solito occorrono circa 160 cm.^{3} della soluzione satura di bisolfito). In seguito si scalda per 2 ore a bagno-maria agitando di frequente; poi si lascia raffreddare e si conserva per l'uso.

2° *Titolazione della soluzione di solfito e bisolfito:* a cm.^{3} 25 della soluzione precedente si aggiunge alcune gocce di soluzione alcoolica d'acido rosolico, poi si titola l'acidità con soluzione seminormale di idrato potassico, notando il numero di cm.^{3} di alcali adoperati.

3° *Determinazione del citral:* in un palloncino a fondo piatto e di vetro resistente si pesano (al mgr.) 5 cm.^{3} dell'essenza in esame; vi si aggiunge qualche goccia di soluzione alcoolica d'acido rosolico; si neutralizza esattamente la lieve acidità mediante soluzione seminormale di idrato potassico; si aggiungono 25 cm.^{3} della soluzione di solfito e bisolfito; si porta il palloncino su bagno maria bollente e quando il liquido è ben caldo si tappa il palloncino, si continua a riscaldare per 3/4 d'ora, agitando bene di continuo e levando di tanto in tanto il palloncino dal bagno.

Dopo raffreddamento si titola l'acidità con la solita soluzione seminormale di idrato potassico, senza ulteriore aggiunta di indicatore, e si nota il numero di cm.^{3} di alcali adoperato.

La differenza fra i numeri di cm.^{3} di soluzione seminormale d'idrato potassico adoperati nelle operazioni 2ª e 3ª, moltiplicata per 2.533 e divisa per il peso della sostanza, dà la percentuale, in peso, di citral nell'essenza in esame.

b) Metodo Kleber. – È fondato sul fatto che la fenilidrazina si titola esattamente con gli acidi minerali usando come indicatore *l'aranciato di etile*, mentre forma con le aldeidi ed i chetoni dei composti (idrazoni) di reazione neutra rispetto a tale indicatore.

Il metodo, secondo la modificazione suggerita dalla casa Schimmel (1), si pratica nel modo seguente.

1° In un recipiente di vetro leggero da circa 50 cm.^{3}, con tappo a smeriglio, si pesano 2 gr. circa dell'essenza in esame; vi si aggiungono 10 cm.^{3} di una soluzione alcoolica di fenilidrazina al 2%, *preparata molto di recente;* si chiude il recipiente, si agita per un istante, poi si lascia in riposo un'ora.

In seguito si aggiunge 20 cm.^{3} di acido cloridrico decinormale; si agita dolcemente facendo roteare il recipiente; si aggiunge 10 cm.^{3} di benzolo, si agita fortemente, si travasa il tutto in un imbuto a robinetto e, dopo separazione netta dei due liquidi, si filtra lo strato inferiore acido, che ammonta a 30 cm.^{3}. Allora si prelevano 20 cm.^{3} di que-

(1) Bollettino semestrale di Aprile 1912, pag. 81.

sto liquido filtrato, vi si aggiunge 10 gocce di una soluzione acquosa d'aranciato di etile (1 : 2000), si titola con soluzione decinormale di idrato potassico, sino a colorazione gialla netta, e si calcola il numero di cm.^{3} dello stesso alcali necessari a saturare tutti i 30 cm.^{3} di liquido acido.

2° Si ripete esattamente tutte le operazioni sudescritte, ma senza l'essenza.

Infine si calcola la percentuale in peso di citral dell'essenza in esame, che è data dalla differenza fra i numeri di cm.^{3} di alcali decinormale adoperati nelle operazioni 1ª e 2ª, moltiplicata per 1.52 e divisa per il peso della sostanza.

c) Metodo Walther e Bennett. – Consiste nel far reagire il citral con l'idrossilamina in eccesso e nel titolare l'idrossilamina rimasta libera. Si opera nel modo seguente.

1° 20 cm.^{3} dell'essenza in esame, 20 cm.^{3} di soluzione alcoolica (alcool di 80°) seminormale di cloridrato di idrossilamina (purissimo), 8 cm.^{3} di soluzione alcoolica normale di idrato potassico e 25 cm.^{3} di alcool di 95° privo di aldeide, si fanno bollire per ½ ora con refrigerante a riflusso. Dopo raffreddamento si diluisce con 250 cm.^{3} di acqua, con la quale si lava il refrigerante, e si neutralizza esattamente l'acido cloridrico (ancora allo stato di cloridrato di idrossilamina) mediante soluzione diluita in idrato potassico, usando come indicatore la fenolftaleina. Infine si titola l'idrossilamina libera mediante acido solforico seminormale usando come indicatore l'aranciato di metile in soluzione molto diluita e facendo il saggio alla tocca.

2° Si ripete esattamente tutte le operazioni precedenti, ma senza l'essenza.

La differenza tra i numeri di cm.^{3} di acido solforico seminormale impiegati nelle due prove suddescritte, moltiplicata per 0.076, dà la quantità in gr. di citral contenuta nei 20 cm.^{3} di essenza adoperati. Questa quantità, moltiplicata per 5, dà poi i gr. di citral in 100 cm.^{3} di essenza, da cui si calcola la percentuale in peso dividendo per il peso specifico dell'essenza esaminata.

La determinazione del citral nell'essenza di limone presenta notevoli difficoltà, tanto che si può dire non esista ancora un metodo veramente esatto per tale determinazione, fra i molti che vennero proposti.

Dei metodi sudescritti sono raccomandabili specialmente i due primi, cioè quello di Romeo, usato dal laboratorio chimico della Camera di Commercio di Messina e quello di Kleber controllato, con buoni risultati, e raccomandato dai chimici della Casa Schimmel e dai chimici agricoli ufficiali degli Stati Uniti (1).

(1) *Bull semestr. Schimmel*, Aprile 1912, pag. 79.

Il metodo Walther e Bennett dà risultati inferiori ai due primi; è prescritto nella farmacopea inglese.

Fra i vari altri metodi per la determinazione del citral nell'essenza di limone si possono poi citare: quello di *Chace*, colorimetrico, all'acido fucsinsolforoso (1); quello di *Hiltner* e *di Parkner e Hiltner*, colorimetrico, al cloridrato di m-fenilendiamina (2); quello di *Sadtler* al solfito sodico con titolazione dell'idrato sodico che si libera, ammesso dalla farmacopea degli S. U. (3); quello di *Soldaini e Bertè* al bisolfito potassico con misurazione dell'essenza non combinata (4); quello di *Bertè*, basato sulla differenza di potere rotatorio fra l'essenza originale e l'essenza privata completamente delle aldeidi mediante soluzione di bisolfito potassico (5).

6. Ricerca dell'essenza di arancio. – 1-2 gocce di essenza in esame si trattano con 15-20 gocce d'una soluzione di bromo in cloroformio al 5%: se l'essenza è di puro limone si ha liquido incoloro, se contiene arancio liquido giallo.

Trattando l'essenza pura con soluzione satura di bisolfito potassico non si osserva colorazione alcuna, mentre se è presente essenza d'arancio si forma un precipitato giallo.

7. Ricerca del pinene. – Si fa sulla prima frazione (circa il decimo) che si ottiene distillando, in palloncino con collo a tre bolle 100 cm.^{3} dell'essenza in esame e seguendo il processo al nitrosocloruro descritto a pag. 552.

Se l'essenza di limone contiene essenza di trementina, si ottiene del nitrosocloruro che dà molto nettamente le reazioni indicate a pagina 552. Se l'essenza è pura fornisce del nitrosocloruro che dà anch'esso le stesse reazioni, ma assai deboli.

Il saggio va fatto di confronto con qualche essenza di limone genuina e può servire a conferma della presenza di essenza di trementina in quantità notevole.

8. Rendimento in essenza deterperata o concentrata. – Si determina riproducendo in piccolo lo stesso processo che si usa industrialmente per la preparazione dell'essenza deterpenata. Il processo più comune sinora consiste nel distillare l'essenza a pressione ridotta (sotto 20 mm.) raccogliendo la frazione che passa fra 115-120°. Si tiene conto della resa e, sul concentrato così ottenuto, si fanno le prove indicate più avanti a pag. 567.

La determinazione del rendimento in concentrato è utile per l'apprezzamento delle essenze destinate alla deterpenizzazione.

---

(1) *Journ. Amer. chem. Soc.*, 1906, pag. 1472.
(2) *Journ. Ind. Engin. Chem.*, 1909, pag. 798 e 1918, pag. 608.
(3) *Amer. Journ. Pharm.*, 1904, pag. 84.
(4) *Annali del Lab. chimico della Cam. di Commercio di Messina*, 1908, pag. 28.
(5) E. Bertè: *Sopra un nuovo metodo indiretto di valutazione delle aldeidi nell'essenza di limone* (Messina, 1905).

***

I caratteri e la composizione dell'*Essenza di limone* dipendono da vari fattori, cioè: dal luogo di origine dei frutti e dal grado di maturità di questi, dalla natura dei terreni, dall'andamento della stagione, dal sistema di estrazione, dall'età, dal modo di conservazione dell'essenza. Ciò spiega i limiti discretamente distanti entro i quali oscillano specialmente il potere rotatorio, il peso specifico, il contenuto in citral nelle essenze genuine.

In generale, i *caratteri* dell'essenza di limone *genuina* e le *deduzioni* che dall'esame di essi si possono trarre sono i seguenti:

Caratteri organolettici. – L'essenza genuina ha colore ed odore normali. Un'aggiunta molto notevole di terpeni ne sbiadisce il colore; l'essenza a macchina è più colorata di quella a mano.

Peso specifico. – L'essenza genuina ha D. a 15°=0.856-0.862. L'ess. a mano ha peso specifico leggermente minore di quella a macchina. I terpeni abbassano questo carattere; gli olii grassi, i balsami lo innalzano.

P. di ebollizione. – L'ess. genuina bolle da 172° a 220° circa; la maggior parte distilla a 174°–178°.

Solubilità in alcool. – L'ess. genuina è solubile in 5 vol. di alcool di 90°, talvolta dando liquido opalino; non è completamente solubile in alcool più diluito. Un'aggiunta di terpeni fa diminuire la solubilità nell'alcool (1).

Potere rotatorio. – Il potere rotatorio dell'essenza genuina può variare fra + 52° e + 67°, alla temperatura di 20°. Le rotazioni più basse (intorno a 56° e talvolta anche meno) sono date dalle essenze provenienti da limoni male sviluppati (*bastardoni*) o troppo maturi o alterati, e da essenze male conservate.

Le rotazioni alte (64°–67°) sono date di preferenza dalle essenze dei dintorni di Siracusa e di Barcellona (Messina).

L'essenza di trementina ed i terpeni abbassano il potere rotatorio; ma dati i limiti entro i quali può oscillare questo carattere nell'essenza di limone genuina e tenuto conto che si hanno essenze di trementina levogire sino a — 40° e destrogire sino a quasi + 80° (per 10 cm. di spessore), che i terpeni hanno potere rotatorio di poco inferiore a quello dell'essenza, nonchè del fatto che l'abbassamento prodotto dai sofisticanti può essere neutralizzato con l'aggiunta di essenza di arancio (α_D = + 96° a 98°), è facile comprendere che la sola determinazione del potere rotatorio non è sempre sufficiente a scoprire le frodi. Risultati più attendibili si hanno associando questa determinazione alla distillazione frazionata, mediante la quale si accumula nelle prime frazioni distillate una maggiore quantità di essenza di trementina o di terpeni che bollono a temperatura leggermente inferiore a quella dell'essenza di limone.

Potere rotatorio dei prodotti di distillazione. – Le essenze genuine danno *nella distillazione secondo Soldaini-Bertè*, un distillato con rotazione superiore (da 0°.10 a 2° circa), o per lo meno uguale (raramente), a quella diretta dell'essenza (2), ed un residuo con rotazione inferiore.

In presenza di essenza di trementina levogira o poco destrogira, anche in piccola quantità (2–5%) il distillato ha rotazione inferiore a quella dell'essenza. L'essenza di trementina fortemente destrogira od i terpeni di limone producono lo stesso effetto, purchè siano presenti in quantità superiore al 15%.

---

(1) Secondo G. Ajon, il saggio di solubilità (V. pag. 560), da lui denominato temperatura critica di solubilità, nell'alcool più o meno diluito (da 87° a 89°) della essenza e di varie frazioni e del residuo di sua distillazione, può dare utili indicazioni su eventuale aggiunta di terpeni ed altri adulteranti (V. sue memorie *Sulle Essenze di limone* in Ann. della R. Staz. sper. di agrumicoltura e frutticultura di Acireale, vol. IV, 1918-19 e vol. V, 1919-20). V. anche memoria di G. Patanè, *Per un più razionale apprezzamento delle essenze di limone* (Acireale, 1912).

(2) L'essenza di limoni bastardoni può dare un distillato con rotazione leggermente inferiore.

Il residuo della distillazione ha potere rotatorio più alto di quello dell'essenza quando siano presenti quantità notevoli di essenza di arancio.

Nella *distillazione secondo Schimmel* le essenze genuine danno un distillato ($^1/_{10}$ della essenza) con rotazione inferiore a quella diretta dell'essenza e un residuo con rotazione superiore. La differenza fra la rotazione dell'essenza e la rotazione del primo decimo distillato oscilla, nella massima parte dei casi, fra 1° e 4°; raramente può arrivare a 4°.30′ e soltanto con l'essenza di limoni bastardoni può arrivare a 5–6°.

In presenza di essenza di trementina levogira (anche meno del 5%), o destrogira (più del 5 o 10% secondo la rotazione) e di terpeni (più del 15%), la differenza fra la rotazione dell'essenza e quella del primo decimo distillato è superiore a 4°.

Residuo all'evaporazione. – Le ess. genuine ottenute per sfumatura a mano lasciano 2–3.5% di residuo; quelle a macchina ne possono lasciare sino al 5%. È da avvertire però che queste ultime alla distillazione col metodo Soldaini e Bertè danno di solito un distillato con rotazione di circa 2° superiore a quella diretta dell'essenza. Gli olii grassi, le cere, l'olio di paraffina, i balsami, aumentano il residuo all'evaporazione.

Contenuto in eteri. – Le essenze genuine dei mesi invernali possono contenere da 2.5 a 3.5% di eteri composti, calcolati come acetato di linalile; quelle dei mesi estivi ne contengono di meno (sino a circa 1%). Gli olii grassi, la colofonia aumentano tale contenuto.

Contenuto in citral. – Coi metodi di Romeo e di Kleber, nelle essenze genuine, trovasi da 4 a 6% circa di citral; col metodo Walther e Bennett se ne trova circa 0.4–0.6 in meno. Nelle contrattazioni commerciali si prende come base per il valore il 4%.

Rendimento in concentrato. – Dipende dalla qualità dell'essenza e dal metodo di preparazione del deterpenato. Alcuni ottengono dal 6 al 10% di essenza deterpenata, ma le migliori qualità di questa rappresentano il 4–5% dell'essenza originale.

Conclusione: quando qualcuno dei caratteri di un'ess. di limone esce dai limiti suindicati per le ess. genuine, trattasi certamente di un prodotto sofisticato. Caratteri entro i limiti stessi non sempre garantiscono la purezza del prodotto, perchè, come è indicato a pag. 560, si cerca di compensare le alterazioni prodotte da alcuni adulteranti con l'aggiunta di sostanze adatte. In questi casi il giudizio sulla purezza di un'essenza di limone dovrà basarsi sul complesso di tutte le determinazioni e ricerche sudescritte e possibilmente di confronto con qualche essenza genuina della stessa regione e della stessa annata dell'essenza in esame.

ESSENZA DI LIMONE DETERPENATA
(Concentrato di limone).

È un'essenza di limone privata dei terpeni mediante distillazione a pressione ridotta e perciò costituita da citral ed altre aldeidi e da eteri composti.

È un liquido giallo con odore di limone molto intenso e gradevole.

La sua analisi comprende le determinazioni del peso specifico, della solubilità in alcool, del potere rotatorio, delle aldeidi, degli eteri, da farsi coi metodi indicati per l'essenza ordinaria.

Le buone essenze deterpenate hanno un peso specifico a 15° di 0.89–0.90; sono solubili in alcool di 70–80° ed alcune qualità anche in 6-10 vol. di alcool di 60°; sono leggermente solubili anche in acqua. Hanno potere rotatorio levogiro, che può variare da — 1° a — 6° (eccezionalmente anche sino a — 10°), per uno spessore di 10 cm., alla temperatura di 20°.

Il loro valore dipende dalla finezza del profumo, dalla maggiore solubilità in alcool diluito, dal contenuto in citral (aldeidi).

OLIO ESSENZIALE di	PESO specifico a 15°	PUNTO di solidificazione (gradi C.)	ROTAZIONE in tubo di 10 cm.	INDICE di rifrazione n_D (*)	PUNTO di ebollizione (gr. C.)	SOLUBILITÀ 1 vol. di olio in	
						di 70° vol.	di 80° vol.
Abete (foglie e ramoscelli)	0.870-0.888	—	— 20 — 60	1.4735 20	160–200	—	—
Ambretta (Abelmosco), solido.	—	35–39	0	—	—	—	—
Id., liquido	0.908-0.916	—	— 2 + 1	1.474 / 1.480 } 20	—	—	2.5–6
Angelica (radici) . . .	0.857-0.918	—	+ 16 + 32	—	160–200	—	—
Anice	0.980-0.990 (a 20°)	15–20 (1)	— 1 — 2	1.5566 10	209–230	—	—
Anice stellato	0.970-0.990 (a 20°)	14–18	± 2	1.5430 / 1.5500 } 15	—	—	—
Assenzio	0.925-0.955	—	—	1.4935 / 1.4960 } 15	180–210	—	2–4
Badiane (V. Anicestellato)	—	—	—	—	—	—	—
Balsamo Copaive . . .	0.900-0.910	—	— 7 — 35	1.5045 15	250–275	insol.	insol.
Id. id. africano . .	0.917-0.918	—	+ 16 + 22	—	—	insol.	insol.
Balsamo Gurium . . .	0.915-0.930	—	— 35 — 130	—	255–256	insol.	insol.
Basilico, francese . . .	0.900-0.930	—	— 6 — 22	—	—	—	1–2
Id., della Réunion . .	0.945-0.987	—	+ 7 + 12	—	—	—	7
Bay (Pimenta acris) . .	0.965-0.985	—	— 2	—	—	—	—
Betulla (corteccia e ramoscelli).	1.180-1.187	—	0	—	217–221	5–8	—
Caieput	0.920-0.930	—	0 — 2	1.4611 25	175–252	3–5	1
Calamo aromatico (radici)	0.960-0.970	—	+ 9 + 31	1.502 / 1.508 } 20	—	—	15.
Camomilla comune . .	0.920-0.955	0	0	1.364 20	105–300	—	—
Camomilla romana . .	0.905-0.920	—	— 3 + 3	1.442 / 1.458 } 20	147–250	6	—
Cananga	0.906-0.950	—	— 17 — 55	1.495 / 1.510 } 20	—	—	—

(*) I numeri a destra indicano la temperatura.
(1) Num. di acidità 75 — 132.

essenziali più comuni.

IERO gli eri	COMPONENTI PRINCIPALI dell'olio	SOFISTICAZIONI più comuni
-32	l-Pinene, l-limonene cadinene, fellandrene, sesquiterpeni; acetato di bornile (4-11%).	Essenza di trementina, petrolio.
-13 (1)	Acido palmitico e suoi eteri	Olii di legno cedro e di copaive; grassi, acidi grassi solidi.
-181	—	—
—	Fellandrene; acidi valerianico, metiletilacetico, ossipentadecilico.	—
—	Anetolo (80-90%); metilcalvicolo, terpeni . . .	Ess. di finocchio, terpeni di anice, spermaceti, olii grassi, ess. di trementina. Saggi più importanti: punto solidif., solubilità in alcool.
—	Anetolo (80-90%); terpeni, metilcalvicolo . . .	Id.
-110	Tuione o Absintolo (sino a 50%), alcool tuilico e suoi eteri (acetico, isovalerianico, palmitico); fellandrene, cadinene, olio azzurro (Azulene).	Essenza di trementina.
—	—	—
—	Sesquiterpene (Cariofillene)	—
—	—	—
—	Sesquiterpeni	—
—	Metilcalvicolo, linalolo, cineolo	—
—	Metilcavicolo, linalolo, cineolo, pinene, canfora .	—
—	Eugenolo, metileugenolo, cavicolo, dipentene, fellandrene, citral.	—
—	Salicilato di metile (98-99%)	Salicilato di metile artif.
—	Cineolo, terpineolo, acetato di terpinile; pinene, valeraldeide, benzaldeide (piccole quantità).	Essenza di trementina, olio di rosmarino, olio di canfora. Può contenere tr. di Cu.
20	Terpeni, sesquiterpeni; eteri degli acidi palmitico, eptilico, acetico; eugenolo; canfora (calameone).	Essenza di trementina; olio di legno cedro e di gurium.
-45	Terpeni; eteri dell'ac. caproico; olio azzurro (Azulene o Ceruleina); idrocarburi paraffinici.	Olio di legno cedro, ess. di trementina, ess. di achillea.
-320	Butirrato, angelato, tiglinato di isobutile, amile, esile; paraffina (Antemene), canfora (Antemola).	Id.
-35	Come quelli dell'olio di ylang-ylang e sesquiterpeni.	Vedi Ylang-Ylang.

Segue TABELLA XLVIII.

OLIO ESSENZIALE di	PESO specifico a 15°	PUNTO di solidificazione (gradi C.)	ROTAZIONE in tubo di 10 cm.	INDICE di rifrazione n_D	PUNTO di ebollizione (gr. C.)	SOLUBILITÀ 1 vol. di olio in alc		
						di 70° vol.	di 80° vol.	di v
Cannella Ceylan . . .	1.023-1.040	— 20	— 1	1.581 / 1.591 } 20	220–241	3	—	-
Id. id. (foglie) . . .	1.040-1.065	—	0 + 2	1.531 / 1.540 } 20	—	3	—	-
Cannella della China . .	1.055-1.070	—	— 1 + 6	1.602 / 1.606 } 20	240–260	3–4	1–2	-
Cardamomo Ceylan . .	0.895-0.906	—	+ 12 + 15	—	165–220	—	1–2	-
Id. Siam	0.905 (a 42)	semisolido	+ 38	—	—	—	1	-
Carvi	0.905-0.915	—	+ 70 + 85	1.4638 15	175–245	—	3–10	
Cassia (V. Cannella della China).	—	—	—	—	—	—	—	-
Cedro (scorze)	0.871	—	+ 67	—	177–220	—	—	-
Chinotto (scorze) . . .	0.847-0.848	—	+ 94 + 96	—	—	—	—	4
Cipresso.	0.860-0.900	—	+ 4 + 31	1.47 / 1.48 } 20	—	—	—	2
Citronella (Andropogon Nardus L.).	0.886-0.920	—	0 — 22	1.465 / 1.494 } 20	200–240	—	1–2	-
Comino	0.890-0.930	—	+ 4 + 8	1.4903 10 / 1.4930 12	180–230	—	3	-
Coriandoli	0.870-0.890	—	+ 8 + 13	1.4652 10	150–200	3	—	-
Dittamo (V. Origano cretico).	—	—	—	—	—	—	—	-
Estragone (Artemisia dracunculus L.).	0.900-0.960	—	+ 2 + 9	—	200–206	—	10	-
Eucalipto (Eucaliptus globulus).	0.910-0.930	—	+ 1 + 20	—	170–190	3	—	-
Finocchio	0.960-0.977	3–6	+ 12 + 48	1.4834 12 / 1.5485 15	190–225	—	6–8	
Fiori di arancio amaro (Neroli).	0.870-0.880	—	0 + 10	1.4676 18	173–180	2	1	-

RO	COMPONENTI PRINCIPALI dell'olio	SOFISTICAZIONI più comuni
	Aldeide cinnamica (65-76%); eugenolo (4-10%); pinene, fellandrene, cimolo, cariofillene, linalolo, metil-amilchetone, furfurolo, benzaldeide, nonilaldeide, aldeidi idrocinamica e cuminica, isobutirato di linalile.	Olio di foglie di cannella, olio di cannella della China. Saggi più import.: determinaz. di aldeidi e di eugenolo.
	Eugenolo (65-95%); aldeide cinnamica (meno di 1%); idrocarburi.	—
	Aldeide cinnamica (75-90%); acetato di cinnamile; acido cinnamico libero, aldeide metilcumarica.	Olio di legno di cedro o di gurium; olio minerale; colofonia; olii grassi. Può contenere tr. di Pb.
o	Terpeni, terpineoli; eteri degli acidi formico e acetico; sost. cristallizz.	—
o	Borneolo, canfora	—
	Carvone (50-60%); d-limonene.	Essenza di trementina; terpeni di carvi; ess. di carvi selvatico e di steli di comino.
	—	—
	Limonene, citral (5-6%)	Olio di limone.
	d-Limonene (97-98%); aldeidi, eteri	—
	Pinene, canfene, silvestrene, cimolo, furfurolo; chetone; eteri del terpineolo; canfora.	—
	Geraniolo e citronellal (50-80%); terpeni; metileptenone; borneolo; citronellolo; eteri di geraniolo e citronellolo.	Olii minerali, olii grassi, terpeni di limone, acetone.
	Aldeide cominica (70%); cimolo (23%); terpeni .	—
	Linalolo; pinene; eteri	Essenza di trementina ed olio di arancio.
	—	—
	Metilcavicolo; idrocarburi	—
	Cineolo (55-80%); pinene; terpineolo; aldeidi valerica, butirrica, caproica; alcool amilico ed etilico (picc. quant.).	Olio di Eucalyptus amygdalina (levogiro e costituito da fellandrene).
	Anetolo (50-70%); fencone; pinene, limonene, fellandrene, dipentene.	Essenza di trementina, distillato di finocchio (terpeni).
	Limonene (80-90%); linalolo, acetato di linalile (7-20%); geraniolo; antranilato di metile; alcoli sesquiterpenici (Nerolidolo, Farnesolo); paraffina.	Ess. di agrumi, di petitgrain; olii grassi; paraffina.

Segue TABELLA XLVIII.

OLIO ESSENZIALE di	PESO specifico a 15°	PUNTO di solidificazione (gradi C.)	ROTAZIONE in tubo di 10 cm.	INDICE di rifrazione n_D	PUNTO di ebollizione (gr. C.)	SOLUBILITÀ 1 vol. di olio in alc		
						di 70° vol.	di 80° vol.	di v
Garofano (chiodi) . . .	1.044-1.070	—	± 1	1.5420 12 1.5290 15 1.5312 17	250–260	2	—	-
Id. (steli)	1.040-1.065	—	± 1	—	—	2	—	-
Gaulteria	1.180-1.189	—	0 — 1	—	218–221	6	—	-
Geranio (Pelargonium spec.).	0.890-0.907	—	— 6 — 16	1.462 } 20 1.472 }	216–222	2–3	—	-
Id. d'India o di Turchia (V. Palmarosa).	—	—	—	—	—	—	—	-
Ginepro (bacche) . . .	0.860-0.885	—	0 — 20	1.479 } 20 1.484 }	150–300	—	—	5
Guaiaco (legno) . . .	0.965-0.975 (38°)	30–50	— 7 (30°)	—	—	1	—	-
Ireos (Giaggiolo) . . .	—	circa 30°	legg. destr.	—	—	—	—	5
Issopo	0.920-0.940	—	— 17 — 23	—	170–220	—	2–4	-
Lauro ceraso (foglie) . .	1.054-1.066	—	0	—	—	2	—	-
Lavanda francese . . .	0.883-0.895	—	— 3 — 9	1.4670 12 1.4648 20	200	3	—	-
Id. inglese	0.885-0.900	—	— 1 — 10	—	200	3	—	-
Legno cedro (legno di Juniperus virginiana L.).	0.943-0.961	—	— 20 — 42	1.5050 20	271–285	—	—	1
Legno rodio	0.904-0.906	10–12	levog.	—	250° circa	—	—	
Lemongras (Andropogon citratus D. C.).	0.895-0.910	—	— 5 + 1	1.483 } 20 1.488 }	220–222	1.5–3	—	
Limetta acida { distill.	0.856-0.868	—	+ 38 + 47	—	—	—	—	
Limetta acida { p. press.	0.870-0.900	—	+ 35 + 40	—	—	—	—	
Limetta dolce ital. (scorze)	0.870-0.890	—	+ 56 + 60	—	170–200	—	—	
Linaloe	0.870-0.895	—	— 5 — 20	1.461 } 20 1.463 }	200	2–3	—	

(1) Num. di acidità 204–236.

MERO degli teri	COMPONENTI PRINCIPALI dell'olio	SOFISTICAZIONI più comuni
—	Eugenolo (75-90%); acetileugenolo (2-3%); cariofillene; furfurolo, metilamilchetone, ac. salicilico (in piccole quantità).	Olio di steli di garofano; olii di legno cedro, copaive o gurium; ac. fenico; ess. trementina. Saggio import.: determ. dell'eugenolo.
—	Eugenolo (85-95%); non contiene acetileugenolo .	—
—	Salicilato di metile (99%); idrocarburi, alcoli (tracce).	Salicilato di metile artificiale.
4–99	Geraniolo (35-40%); tiglinato di geranile (19-42%); citronellolo (30-40%); linalolo, terpineolo (alcoli totali 65-80%); acidi tiglico, valerianico, butirrico, acetico (eterificati); solfuro di metile, pinene, fellandrene, paraffina.	Essenza di trementina, olio di legno cedro, olii grassi, eteri benzoico, ftalico, ossalico; olio di palmarosa; difenilmetano.
—	—	—
5–16	Pinene (35%); cadinene; canfene; terpineolo; eteri; canfora di ginepro.	Essenza di trementina.
4	Guaiolo (idrato di sesquiterpene)	—
10 (1)	Acido miristico (83-96%), acido oleico e loro eteri; irone; aldeidi, furfurolo.	Grassi, acetanilide, olii di legno cedro o di gurium.
1–2	Tuione.	Essenza di trementina, olio di finocchio.
—	Benzaldeide, acido prussico (3%); tracce di fenilossiacetonitrile e alcool benzilico.	Benzaldeide artificiale; nitrobenzolo.
5–128	Acetato di linalile (30-45%); eteri di acido butirrico, propionico, valerianico (pochi); linalolo; pinene, limonene e cineolo (tracce), sesquiterpeni.	Essenza di trementina; olio di legno cedro; olio di spigo; succinato od ossalato di etile.
4–29	Acetato di linalile (5-10%); cineolo (molto) . . .	Id.
a a 6.5	Sesquiterpene, alcool sesquiterpenico (Cedrenolo), canfora di cedro (Cedrolo).	—
—	—	Olio di ricino; olii di copaive, di sandalo, di legno cedro.
—	Citral (70-85%); metileptenone (1-3); geraniolo; linalolo; citronellal, aldeide decilica.	Olio di cocco; olii minerali; acetone; olio di citronella.
circa	Limonene e altri terpeni; poco citral (resid. evap. 3%)	—
circa	Limonene, citral, eteri (resid. evap. 18%) . . .	—
75	d-Limonene; acetato di linalile (26%); linalolo; limettina.	—
1–10	Linalolo (sino a 95%), terpineolo, geraniolo; metileptenone; aldeide isovalerianica; terpene.	Olii grassi.

Segue TABELLA XLVIII.

OLIO ESSENZIALE di	PESO specifico a 15°	PUNTO di solidificazione (gradi C.)	ROTAZIONE in tubo di 10 cm.	INDICE di rifrazione n_D	PUNTO di ebollizione (gr. C.)	SOLUBILITÀ 1 vol. di olio in alc.		
						di 70° vol.	di 80° vol.	di [illegible] vo[illegible]
Macis	0.890-0.942	—	+ 7 + 22	—	155–285	—	—	2-
Maggiorana.	0.890-0.910	—	+ 5 + 22	—	163	—	2	—
Mandarino (scorze) . .	0.854-0.858	—	+ 67 + 73	—	175–180	—	—	—
Mandorle amare . . .	1.045-1.070	—	0	1.5420 / 1.5463 } 15	178–180	1.5–2	—	so[illegible] bili[illegible]
Melissa	0.894-0.924	—	0 + 0.30	—	—	—	—	—
Menta crispa	0.920-0.980	—	— 36 — 48	—	200–230	—	—	1-
Id. piperita, americano e inglese (Mitcham).	0.900-0.925	-8 a -20	— 18 — 35	—	195–250	2–5	—	0.
Id. id. giapponese . .	0.895-0.900 (24°)	17–18	— 30 — 42	—	—	3–5	—	—
Id. id. italiano . . .	0.897-0.925	—	— 2 — 32	1.467-1.468	195–222	3	—	—
Id. pulegio (V. Pulegio comune).	—	—	—	—	—	—	—	—
Id. verde o comune. .	0.910-0.930	—	levogiro	1.4840 15	—	—	—	—
Mirto	0.880-0.920	—	+ 10 + 30	1.464 / 1.466 } 20	160–250	—	—	0.
Neroli (V. Fiori di arancio amaro).	—	—	—	—	—	—	—	—
Origano cretico o di Smirne	0.915-0.945	—	— 3 — 13	—	—	3	—	—
Id. id. di Trieste . .	0.940-0.980	—	± 1	—	—	3	—	—
Palmarosa (Andropogon schoenanthus L.).	0.887-0.900	—	— 3 + 6	1.472 / 1.476 } 20	—	1.5–3	—	—
Patchouli	0.950-1.000	—	— 40 — 68	1.5050 21	280–300	—	—	1-
Pelargonio (V. Geranio) .	—	—	—	—	—	—	—	—

MERO egli teri	COMPONENTI PRINCIPALI dell'olio	SOFISTICAZIONI più comuni
—	Pinene, canfene, dipentene, cimolo, linalolo, terpineolo, borneolo, geraniolo, safrolo, eugenolo, miristicina ed altri eteri di acido miristico.	Sostituito dall'olio di noce moscata, quasi identico.
)-30	Terpeni; terpineolo; borneolo, canfora?	Essenza di trementina; olii minerali; olio di limone, di timo.
—	d-Limonene; citral (1%); metilantranilato di metile; alcoli.	Essenza di trementina; olii di limone o di arancio.
—	Benzaldeide; acido cianidrico (tracce); fenilossiacetonitrile.	Benzaldeide artificiale; nitrobenzolo; alcool.
—	Citral; citronellal?	Sostituito da olio di citronella o da olio di limone distillato su melissa.
—	Carvone (56%); terpeni; linalolo	Olii di trementina, sassofrasso, menta verde, menta pip. dementolizzata.
-40	Mentolo totale 40-70%; mentolo eterificato 3-15% (acetato, isovalerianato); mentone (9-12% circa); acetaldeide, isovaleraldeide (tracce); acido acetico, isovalerianico (tracce); pinene, limonene, fellandrene, cadinene; cineolo; solfuro di dimetile (tracce).	Essenza di trementina; olio di menta privato del mentolo; olii di altre mente; olii di eucalipto, di canfora, di balsamo copaive, di senapa, di zenzero; olio di vaselina.
-17	Mentolo totale 70-91%; mentolo eterificato 3-6%	Id.
-45	Mentolo totale 40-60%; mentolo eterificato 3-10%	Id.
—	—	—
—	—	—
-21	Pinene, cineolo, dipentene, eteri	—
—	—	—
—	Carvacrolo (25-60%); altri fenoli; linalolo; cimolo; terpeni.	Essenza di trementina.
-	Carvacrolo (60-85%); cimolo; terpeni	Id.; olio di origano cretico.
-48	Geraniolo totale (75-95%); geraniolo eterificato (3-13%; terpeni; metileptenone.	Essenza di trementina, olii minerali, olio di cocco, olii di legno di cedro, di gurium.
—	Cadinene; alcool o canfora?; idrocarburo; olio azzurro (Azulene o Ceruleina).	Olio di legno cedro; olio di cubebe; distillati di patchouli.
—	—	—

Segue TABELLA XLVIII.

OLIO ESSENZIALE di	PESO specifico a 15°	PUNTO di solidificazione (gradi C.)	ROTAZIONE in tubo di 10 cm.	INDICE di rifrazione n_D	PUNTO di ebollizione (gr. C.)	SOLUBILITÀ 1 vol. di olio in alc		
						di 70° vol.	di 80° vol.	di v
Pepe cubebe	0.910-0.930	—	— 25 — 43	1.4938 / 1.4958 } 20	175–300	—	—	1–
Petitgrain	0.885-0.900	—	— 2 + 4	1.4600 21	—	—	2	-
Pino comune (foglie e ramoscelli).	0.865-0.890	—	+ 5 + 11 (scozzese) — 7 — 20)	1.475 / 1.483 } 20	160–200	—	—	7–
Id. cembro (foglie) (Cedro di Siberia).	—	—	+ 29 + 30	—	—	—	—	-
Id. pumilio (foglie e ramoscelli).	0.860-0.875	—	— 4 — 15	1.475 / 1.480 } 20	155–250	—	—	4
Pulegio comune . . .	0.920-0.960	—	+ 17 + 23	—	180–230	2	—	-
Rose bulgaro o turco .	0.849-0.862 (a 30°)	18–24	— 1 — 4	1.452 / 1.464 } 20	230	—	—	d so
Id. francese	0.822-0.840 (30°)	28	— 6 — 8	—	—	—	—	d so
Rosmarino	0.900-0.920	—	— 1 + 15	1.4750 12 / 1.4688 66	150–260	—	9–10	c
Ruta	0.833-0.847	6–10	— 1 + 2	1.430 / 1.433 } 20	170–250	2–3	—	-
Salvia	0.915-0.925	—	+ 10 + 25	—	—	—	—	-
Salvia sclarea	0.907-0.928	—	— 19 — 24	—	—	—	—	-
Sambuco (fiori) . . .	—	semisolido	—	—	—	—	—	-
Sandalo (legno) (Santalum album L.).	0.974-0.985	—	— 16 — 21	1.505 / 1.508 } 20	275–295	3–5	—	
Id. d'Australia (Santalum cygnorum Miq.).	0.953-0.965	semisolido	+ 5	—	—	—	—	
Id. delle Indie occidentali (Amyris spec.?).	0.960-0.970	—	+ 24 + 30	—	—	—	—	
Sassafras	1.060-1.090	—	+ 2 + 4	1.530 20	208–235	—	—	

(1) Saggi più importanti: punto solidific.; numero degli eteri; contenuto in alcoli totali e in stearoptene (V.

MERO egli teri	COMPONENTI PRINCIPALI dell'olio	SOFISTICAZIONI più comuni
—	Pinene o canfene, dipentene; sesquiterpeni; canfora di cubebe.	—
-243	Acetato di linalile (38-85%); linalolo, geraniolo, sesquiterpene.	Essenza di trementina; olio di limone; olio di arancio.
-10	Pinene, silvestrene, dipentene, acesato di bornile (1-3.5%).	Essenza di trementina.
—	Pinene	Id.
-26	Pinene, fellandrene, silvestrene, cadinene; acetato di bornile (3-9%).	Id.
—	Pulegone (80%)	Essenza di trementina; olio di menta pip. dementolizzato.
-16	Geraniolo, citronellolo, linalolo (alcoli totali circa 66-75%); acetato di geranile (circa 2.5-5.5%); idrocarburi solidi o stearoptene (10-20%).	Olio di geranio, di sandalo, di guaiaco; olii grassi; spermaceti; paraffina. (1)
-8	Geraniolo, ecc.; idrocarburi (26-35%)	Id.
-17	Borneolo (16-19%); acetato? di bornile (5-6%); canfora; cineolo; pinene, canfene.	Essenza di trementina; olio di canfora; olii minerali.
-6	Metilnonilchetone (90%); eteri, aldeidi	Essenza di trementina; olii minerali.
07	Pinene, cineolo, tuione, borneolo e suoi eteri . .	—
44	Cineolo, acetato di linalile	—
—	Terpeni, paraffina	—
-17	Santalolo (90-98%); aldeide isovalerianica, santenone, idrocarburi, acidi.	Olii di legno cedro, di gurium, di copaive, di ricino, di sesamo, di lino, di paraffina.
—	Santalolo (75%)	—
—	—	—
-2	Safrolo (80%); pinene e fellandrene (10%); canfora (7%); eugenolo (0.5%); sesquiterpeni.	Olio di canfora.

. *chim. centrale delle Gabelle*, vol. V, parte 2ª, pag. 42).

Segue TABELLA XLVIII.

OLIO ESSENZIALE di	PESO specifico a 15°	PUNTO di solidificazione (gradi C.)	ROTAZIONE in tubo di 10 cm.	INDICE di rifrazione n_D	PUNTO di ebollizione (gr. C.)	SOLUBILITÀ 1 vol. di olio in alc		di
						di 70° vol.	di 80° vol.	di
Sedano (foglie)	0.848-0.850	—	+ 48 + 52	—	—	—	—	
Id. (semi)	0.870-0.895	—	+ 67 + 79	—	—	—	—	
Senapa	1.016-1.025	—	0	1.526 / 1.528 } 20	147–154	7–10	2.5–3	so
Serpillo	0.890-0.920	—	— 10 + 21	—	175–250	—	—	
Spigo	0.905-0.915	—	0 + 7	—	166–186	2–3	—	
Spirea (Wintergreen) . .	sopra 1	—	—	—	195–200	—	—	
Thuia occidentalis L. (foglie e ramoscelli).	0.915-0.935	—	— 5 — 15	—	160–250	3–4	—	
Timo	0.900-0.935	—	legg. levogiro	1.4755 / 1.4963 } 15	170–180	—	1–2	
Verbena (Lippia citriodora Kth.).	0.900-0.910	—	— 12 — 16	—	200–225	—	—	
Vetiver (Andropogon muricatus Retz).	1.015-1.040	—	+ 25 + 37	1.522 / 1.527 } 20	210–240	—	1.5–2	
Ylang-Ylang	0.930-0.950	—	— 37 — 57	1.470 / 1.510 } 20	—	—	—	

(1) Num. di acidità sino a 65.

MERO gli eri	COMPONENTI PRINCIPALI dell'olio	SOFISTICAZIONI più comuni
—	—	—
—	Limonene, acido palmitico, sedanolide, anidride sedanonica.	—
—	Isosolfocianato di allile (oltre 90%)	Solfuro di carbonio; petrolio; spirito.
—	Cimolo; sesquiterpeni; fenoli (1%)	Essenza di trementina; olii di origano, di pulegio.
5	Pinene, canfene, cimolo, borneolo; pochi eteri . .	Essenza di trementina; olio di rosmarino.
—	Aldeide salicilica; salicilato di metile; terpeni; canfora	—
-21	Borneolo e suoi eteri; tuione; fencone; pinene . .	—
—	Timolo (20-35; rar. 42%); carvacrolo (poca); cimolo; pinene (tracce); borneolo, linalolo; canfora; citral.	Essenza di trementina; olii minerali; olio privato del timolo.
—	Citral (20-35%); terpeni; alcoli; eteri	Olio di citronella.
; (1)	Eteri; sesquiterpeni; chetoni	Olio di sandalo; olii grassi.
t20	Linalolo e geraniolo e loro eteri; eteri cresolmetilico, metilbenzoico, metilsalicilico, benzilacetico ibenzilbenzoico; cadinene, eugenolo, chetoni.	Olio di cocco; olio di champaca; ess. di trementina, petrolio, spirito.

Altri olii essenziali.

Gli olii essenziali più comuni, oltre a quelli di agrumi, sono considerati nella tabella XLVIII a pag. 568 e seg. In questa tabella, oltre ai dati circa i caratteri fisici e chimici più importanti, determinati secondo i metodi generali, si indicano pure i componenti principali, e quali sono le sofisticazioni più probabili di ogni olio. Per scoprire queste sofisticazioni si seguono i metodi descritti a Metodi generali.

In generale quando i vari caratteri di un dato olio escono dai limiti sino ad ora ammessi per quell'olio (V. tabella XLVIII), si può essere sicuri che l'olio non è genuino, e quando i caratteri sono molto vicini ai limiti estremi si potrà anche sospettare qualche frode, che potrà eventualmente constatarsi per mezzo di ricerche speciali.

Quando i caratteri sono normali, l'olio può ritenersi genuino. Però è da avvertire che spesso si fanno delle frodi con tanto accorgimento, mescolando nelle debite proporzioni le varie sostanze adulteranti, da non alterare i caratteri dell'olio (V., ad esempio, quanto è indicato ad Essenze di bergamotto e di limone); nei quali casi la frode potrà essere svelata soltanto con ricerche speciali.

Capitolo XI.

TREMENTINA E SUOI PRODOTTI

La trementina è un'oleoresina che scola dai tronchi di alcune conifere (la trementina detta di Chio si ricava da una anacardiacea, la Pistacia terebinthus L.), ed è costituita essenzialmente di acidi resinosi, resine neutre (reseni), olio volatile, e piccole quantità di sostanze diverse (acido succinico, principî amari, materie coloranti, acqua). Mediante distillazione delle trementine si ottiene l'*Acqua ragia*, la quale, rettificata, dà l'*Essenza di trementina;* il residuo della distillazione costituisce la *Colofonia*. Per distillazione secca di quest'ultima si ottengono gli *Olii di resina*. Nel presente capitolo si tratta appunto del prodotto naturale, cioè della trementina, e dei prodotti che da essa si ottengono.

TREMENTINA

Secondo l'origine, si distinguono le seguenti principali e più comuni varietà di trementina.

a) *Trementina di pino o comune*, proveniente dal Pinus pinaster Sol., dal P. sylvestris L., dal P. laricio Poir. (*Trementina francese, di Bordeaux, delle Lande*), dal P. toeda L., dal P. australis Mich. (*Trementina americana*). È pastosa, più o meno spessa, granellosa, torbida, di colore bianco sporco o giallognolo, di odore acuto speciale. Col riposo si separa in due strati, il superiore semifluido, ambrato, l'inferiore pastoso denso; al microscopio mostra struttura cristallina; all'aria essica facilmente; è solubile in alcool di 96° (salvo eventuali impurezze estranee), non completamente solubile in 3 p. di alcool di 85°.5 a freddo.

b) *Trementina di larice o veneta*, detta anche *Trementina fina*, proveniente dal Larix europea D. C. È semiliquida, traslucida, vis-

chiosa, di colore giallognolo o verdastro, con odore particolare aromatico; è pochissimo essiccativa; si scioglie facilmente in alcool di 96° ed anche in 3 p. di alcool di 85°.5 a freddo.

Oltre alle suddette trementine genuine naturali, si trovano in commercio anche dei prodotti artificiali (*Surrogati della trementina, Trementina artificiale*) a base di colofonia, olii di resina, olii grassi, essenze di trementina o di pino o di resina, che imitano abbastanza bene i caratteri esterni, sia della trementina comune o di pino, che di quella di larice, salvo l'odore che in questi prodotti artificiali non è mai balsamico speciale come quello delle trementine naturali.

L'analisi delle trementine si fa generalmente allo scopo di stabilirne il valore commerciale, relativamente alla loro purezza o al loro rendimento in essenza, oppure allo scopo di stabilirne la qualità, o se trattasi o no di prodotti artificiali.

Le principali ricerche e determinazioni da farsi sono le seguenti:

1. Determinazione delle impurezze o sostanze estranee solide. – Circa 100 gr. di trementina si sciolgono in altrettanta essenza di trementina, scaldando leggermente a bagnomaria; poi si filtra per filtro tarato, raccogliendo in esso tutte le sostanze insolubili, che si lavano con altra essenza, si seccano e si pesano.

2. Determinazione dell'acqua. – Il liquido filtrato dell' operazione precedente si raccoglie in un cilindro graduato, e si lascia in riposo; l'acqua si raccoglie al fondo del cilindro e si misura.

3. Determinazione dell'essenza. – In un pallone a distillazione frazionata si introducono 100 gr. di trementina e si distillano, raccogliendo ciò che passa sotto 250°. Il liquido distillato si pesa.

Questa stessa determinazione si può anche fare distillando la trementina in corrente di vapore d'acqua, prolungando la distillazione sino a che, insieme all'acqua, non si condensano più, nel recipiente collettore, goccioline oleose, indi lasciando il liquido distillato in riposo entro un cilindro graduato e misurando infine il volume occupato dall'essenza sovrastante all'acqua. Moltiplicando il volume dell'essenza per la sua densità, si ha poi il peso di essenza contenuto nella quantità di trementina sottoposta alla distillazione.

4. Numeri di acidità, di saponificazione e degli eteri. – Per la determinazione di questi numeri si applicano alle trementine i metodi già descritti per la determinazione degli stessi numeri nelle sostanze grasse (V. pag. 399, 402, 403).

Per cogliere più esattamente il punto di neutralità nella determinazione del num. di acidità, si può, dopo sciolta la trementina in alcool neutro, aggiungere un eccesso di alcali titolato, indi dosare questo eccesso con una acido corrispondente.

5. Distinzione della trementina di larice dalle trementine comuni di pino. – I caratteri già indicati a pag. 581 sono sufficienti a distinguere la trementina veneta da quella comune. Anche i numeri di acidità e di saponificazione sono alquanto diversi in queste due qualità di trementine (V. oltre).

Non è facile però accertare se ad una trementina di larice sia stata mescolata della trementina comune. Qualche indicazione in proposito si può avere col *Saggio di Walbrun*, che è il seguente:

In un cilindretto a tappo smerigliato si introducono gr. 10 della sostanza in esame e gr. 30 di etere; si agita per sciogliere e si porta il tutto esattamente alla temperatura di 20°.5, da mantenersi tale per tutta la durata del saggio; indi si aggiungono 8 cm.^{3} di ammoniaca decinormale e si riagita: se trattasi di trementina veneta pura, il tutto si rappiglia in una specie di gelatina nel termine di 11 minuti; se trattasi di trementina veneta mista con trementina comune, la gelatinizzazione completa non avviene che dopo un tempo più lungo (oltre 20 minuti col 10% di trementina comune).

6. Distinzione delle trementine artificiali da quelle naturali. – Come si è già accennato, le trementine artificiali si preparano con colofonia (di solito 60-70%), olio di resina, talvolta olio grasso (di ricino), ed essenza di trementina (5-10%), di pino o di resina (pinolina), ed hanno un odore nettamente diverso da quello dei prodotti naturali.

Per accertare se trattasi di trementina artificiale si dovrà determinarne i prodotti di distillazione sino a 250° o in corrente di vapore d'acqua (V. al n. 3) ed esaminare il distillato coi metodi indicati più avanti per l'essenza di trementina; determinarne il numero di acidità e quello di saponificazione (per i limiti V. oltre). Si dovrà inoltre procedere alle ricerche dell'olio di resina e dei grassi e fare qualche altro saggio qualitativo. Quest'ultime ricerche e saggi si possono fare nei modi seguenti:

a) Ricerca dell'olio di resina. – 5 gr. della trementina in esame si sciolgono in 20 cm.^{3} di alcool di 96°, vi si aggiungono alcune gocce di soluzione alcoolica di fenolfateina e poi, a poco a poco, della soluzione acquosa di idrato potassico al 10 per cento sino a colorazione rossa; se la trementina contiene olio di resina, dopo l'aggiunta della potassa, si ha un liquido torbido, dal quale si separano delle gocce oleose, costituite appunto dall'olio di resina contenuto nella trementina.

b) Ricerca dei grassi. – Si fa evaporare la trementina in esame in una capsula a bagnomaria, sino a che non si sente più odore di essenza, indi la si versa in un tubo da saggio e si fa bollire: in presenza di grassi si svolge odore di acroleina, ed inoltre accostando alla bocca del tubo da saggio una bacchetta bagnata in una soluzione concentrata

di nitroprussiato sodico addizionata di poche gocce di piperidina, la goccia del liquido sospesa alla bacchetta si colora in azzurro intenso. La presenza dei grassi si può anche confermare dal numero di saponificazione e dal numero degli eteri.

c) Saggio con l'alcool. – 1 gr. della trementina in esame si agita, in tubo da saggio, con 3 gr. di alcool di 85°. 5 e si scalda a bagnomaria: se ottiensi soluzione completa, la trementina è naturale; se si ottiene una soluzione incompleta o un liquido torbido, la trementina è artificiale, oppure è un miscuglio di trementina naturale con almeno il 10 per cento di trementina artificiale.

***

Le *Trementine gregge* possono contenere piccole quantità di *sostanze estranee*, come terriccio, sabbia, frammenti di corteccia d'albero e simili, in generale non più di 2 per cento. Qualche volta vi si trova dell'argilla aggiuntavi a scopo di frode.

Di solito le buone trementine non contengono che piccole quantità di *acqua* (meno di 2 per cento); talvolta, però, a scopo di frode, se ne incorpora una quantità relativamente abbondante (sino al 10%).

Il *contenuto in essenza* può variare dal 15 al 33%. Le trementine comuni ne danno ordinariamente intorno a 20-25%; quella veneta 15-22%.

In quanto ai *numeri di acidità*, di *saponificazione e degli eteri* si osserva che in generale: il num. di acidità può variare da 64 a 165 circa, il num. di saponificazione da 87 a 180 circa; il num. degli eteri dipende naturalmente dalla differenza dei primi due numeri.

In particolare poi è da notare che le *Trementine comuni o di pino* hanno num. di acidità 100-165 e num. di saponificazione 108-180 e quindi num. di eteri basso (ordinariamente num. di acidità e di saponificazione di questo tipo di trementine si aggirano intorno a 120); la *Trementina di larice* e tipi simili (trementine fine, in genere) hanno num. di acidità 64-101 e num. di saponificazione 87-179 e quindi num. di eteri più alto delle precedenti (ordinariamente num. di acidità intorno a 85 e di saponificazione intorno a 140); le *Trementine artificiali* hanno num. di acidità 105-120 circa e num. di saponificazione di poco superiore, salvo il caso della presenza di grassi.

I dati suriferiti valgono per le trementine recenti; in quelle vecchie si notano oscillazioni maggiori.

ESSENZA DI TREMENTINA

È il prodotto della distillazione con acqua o con vapore non soprariscaldato, delle trementine naturali, costituito per la massima parte di pinene (C_{10} H_{16}), destrogiro o levogiro, secondo l'origine, e che si presenta come un liquido incolore, limpido, di odore speciale caratteristico, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'etere, nel benzolo, nell'etere di petrolio. Col tempo, per azione dell'aria e della luce, ingiallisce e si resinifica.

L'essenza di trementina può trovarsi sofisticata con olii minerali, essenza di resina (pinolina), olii di catrame leggeri (benzolo e suoi o-

mologhi), tetracloruro di carbonio ed altri idrocarburi clorurati, nonchè con essenze ad essa molto affini, come l'olio di legno di pino e l'essenza di trementina di legno, che vengono spacciati anche come suoi surrogati. I *surrogati dell'essenza di trementina* sono principalmente i seguenti:

Olio di legno di pino, prodotto della distillazione secca di radici e legno di conifere ricche in sostanza resinosa, rettificato su calce e carbone o altrimenti raffinato. Liquido limpido, giallognolo, di odore speciale, talvolta leggermente empireumatico. È costituito di d-pinene, silvestrene, dipentene e, se non fu bene raffinato, può contenere piccole quantità di fenoli, aldeidi, chetoni, furfurolo. Quello proveniente dalla Russia è detto anche *Essenza di trementina russa*.

Essenza di trementina di legno, prodotto della distillazione con vapor d'acqua soprariscaldato, oppure nel vuoto, di residui vari di legni resinosi di conifere. Liquido simile al precedente e costituito di d-pinene, canfene, dipentene, cimolo, limonene.

Prodotto analogo al precedente si ha nella preparazione della pasta di legno con gli alcali (*Wood pulpe turpentine*).

Petroli (americani, russi, rumeni, di Galizia, di Borneo) di peso specifico compreso tra 0,750 e 0.820 e punto di ebollizione da 140° a 190°, bene raffinati e deodorizzati e miscelati con piccole quantità di essenza di trementina o dei suoi succedanei suindicati, oppure con olii leggeri del catrame, olio di canfora, terpinolo, essenza di mirbana. Questi surrogati a base di petrolio vengono messi in commercio anche sotto nomi di fantasia, come *Essenza di trementina patentata, Patent oil, Patent turpentine, Terpol, Dapentin, Larixolina, Maikol, Sangajol, Turpelson, Turpenteen.*

Anche i terpeni di olii essenziali, per es. quelli di limone, si usano come sofisticanti o succedanei dell'essenza di trementina. Prodotti a base di terpeni sono la così detta *Essenza di trementina vegetale*, il *Terpentix*.

Col nome di *Essenza di trementina sintetica* di Poulverel si spaccia dell'essenza di resina (pinolina) raffinata in modo speciale.

Infine è da ricordare l'*Essenza di trementina rigenerata*, prodotto secondario della preparazione della canfora artificiale, che è un liquido giallognolo con odore terebentinaceo, bollente a 165-175° circa. Contiene pinene, limonene, terpinoli, terpineni, cimolo.

L'analisi dell'essenza di trementina comprende le determinazioni di alcuni caratteri fisici e chimici (V. n. 1 a 8) e alcune ricerche speciali per scoprire le sofisticazioni (V. n. 9 a 15).

1. Caratteri organolettici. – Si osservi attentamente il colore, la limpidezza e l'odore. Il *colore* si apprezza mediante un colorimetro, di confronto con un tipo stabilito. Un colore giallognolo è indizio di

prodotto non bene rettificato o vecchio o sofisticato (specialmente con olio di pino greggio). Una torbidezza ed opalescenza indica presenza di impurezze insolubili, specialmente di acqua. L'*odore*, che si apprezza bene versando un po' dell'essenza sulla mano e sfregando, può orientare sulla presenza di olii minerali, di catrame, ecc.

2. Determinazione del peso specifico. – Si determina coi metodi soliti (Bilancia di Westphal, picnometro, densimetro) alla temp. di 15 (1).

3. Punto di ebollizione. – Si determina in un palloncino a distillazione del tipo di quelli che si usano per gli olii minerali (V. Vol. I, pag. 609) con refrigerante. Si distillano 100 cm.^{3} o meglio 100 gr. di essenza e si raccolgono, misurandole o pesandole separatamente, varie frazioni, cioè: sino a 163°, da 163° a 170°, da 170° in su.

4. Determinazione dell'indice di rifrazione. – Si fa come negli olii essenziali (V. pag. 539) alla temperatura di 15° (2). Si può anche, molto più praticamente, servirsi del burrorifrattometro (V. pag. 375) esprimendo il risultato in gradi di esso istrumento, alla temp. di 15°.

5. Determinazione del punto di infiammabilità. – Si fa con l'apparecchio di Abel, come per il petrolio da illuminazione (V. vol. I, pag. 620).

6. Determinazione del potere rotatorio. – Si determina al polarimetro ordinario (luce gialla), in tubo da 10 cm., oppure con un saccarimetro a scala Wentzke (V. pag. 68).

7. Determinazione del residuo all'evaporazione. – 10 gr. di essenza si evaporano in bagno di sabbia riscaldato a circa 155° e in capsulina tarata; poi si pesa il residuo.

8. Determinazione dell'acidità. – Gr. 5-10 di essenza si sciolgono in alcool neutro e vi si dosa l'acidità con un alcali decinormale, indicatore fenolftaleina.

9. Residuo della polimerizzazione. – Questo residuo consiste nella porzione di essenza che può rimanere inattaccata (non polimerizzata) dall'acido solforico concentrato e si determina nel modo seguente. In un recipiente graduato di Babcok si introducono 20 cm.^{3} di acido solforico puro monoidrato contenete 4% di anidride solforica libera; si raffredda con acqua e ghiaccio; si aggiungono a poco a poco 5 cm.^{3} dell'essenza in esame, agitando di tanto in tanto e sempre raffreddando in modo che il liquido non si riscaldi oltre i 60°. Finita la reazione, si immerge il recipiente per 10 minuti in acqua a 60°-65°, agitando spesso; si lascia raffreddare alla temperatura ordinaria; si aggiunge acido sol-

(1) Operando a temp. diversa si applica il coefficiente 0.00082 per ogni grado.
(2) Operando a temp. diversa si applica il coefficiente 0.00045 per ogni grado.

forico conc. sino a condurre la porzione non attaccata dell'essenza nella parte graduata del recipiente; si centrifuga per 5 minuti, e dopo un riposo di 12 ore si legge il volume della porzione inalterata. Di questa si determina poi l'indice di rifrazione e il grado rifrattometrico (1).

10. Ricerca degli olii minerali. – Oltre che da qualche alterazione dei caratteri fisici, la presenza degli olii minerali (per lo più petroli di D. = 0.750-0.820 e p. e. 140°-190°) nell'essenza di trementina si svela mediante le prove seguenti.

a) Prova con l'acido nitrico. – In un palloncino di vetro da circa ½ litro, a fondo sferico, chiuso con tappo a due fori per uno dei quali si innesta un refrigerante verticale a bolle, per l'altro un imbutino a chiavetta, si introducono 10 cm.³ dell'essenza in esame; su questa si lascia poi sgocciolare a poco a poco, assai lentamente, per mezzo dell'imbuto a chiavetta, circa 30 cm.³ di acido nitrico fumante (D. = = 1.52), nel mentre si raffredda esternamente con acqua e con ghiaccio e si fa passare acqua ben fresca nel refrigerante verticale. L'essenza di trementina reagisce molto energicamente con l'acido nitrico trasformandosi in prodotti solubili; gli olii minerali rimangono inattaccati, almeno per la maggior parte.

Finita la reazione e lasciato raffreddare, si travasa in un palloncino da circa 100 cm.³ munito di collo stretto e graduato in decimi di cm.³ per per lo spazio di 10 cm.³; si lava il refrigerante verticale e il palloncino in cui si fece l'attacco con acido nitrico conc. ordinario (D = 1.40 circa), che poi si versa nel palloncino a collo graduato e quivi si aggiunge ancora altro acido nitrico conc. sino a che la parte eventualmente inattaccata dell'essenza in esame siasi tutta raccolta nella parte graduata del collo. Dopo conveniente riposo, si legge il volume di questa porzione che galleggia sul liquido acido.

Si può così conoscere approssimativamente la quantità (in volume) di olio minerale contenuto nell'essenza esaminata; quantità che però è sempre un po' inferiore a quella reale, perchè anche gli olii minerali sono parzialmente attaccabili dall'acido nitrico fumante, specialmente quelli contenenti idrocarburi non saturi, e per inevitabili altre perdite.

Per assicurarsi poi che la parte inattaccata sia veramente olio minerale e non essenza eventualmente sfuggita alla reazione, è necessario raccogliere la parte stessa e ritrattarla con qualche goccia di acido nitrico fumante (non deve reagire più); poi determinarne l'indice di rifra-

(1) La stessa determinazione si può fare anche col metodo analogo di Eibner e Hue, i quali adoperano una buretta speciale con rigonfiamento mediano e riprendono il residuo non polimerizzato (quando supera il 2% in vol.) con acido solforico fumante (*Chem. Zeitg.*, 1910, pag. 643 e 657).

zione (deve essere inferiore a 1.47, a 15°) o il grado rifrattometrico (deve essere inferiore a 66°, a 15°).

Il liquido acido può servire per la ricerca degli olii del catrame (V. al n. 11).

b) Saggio con l'anilina. – In un tubo da saggio si introducono 5 cm.³ dell'essenza in esame e 5 cm.³ di anilina pura distillata di recente e ben secca; si agita e si scalda sino ad ottenere una soluzione omogenea e limpida; si immerge in questa un termometro; si lascia raffreddare in riposo e quando il liquido comincia a intorbidarsi si legge la temperatura segnata dal termometro. Se trattasi di essenza di trementina pura l'intorbidamento avviene fra 16° e 25° (al massimo); se trattasi di miscugli con olio minerale l'intorbidamento si produce a temperatura più elevata, di solito fra 26° e 50° (1).

Se insieme all'olio minerale vi fossero anche benzolo e suoi omologhi, questo saggio non avrebbe valore.

11. Ricerca degli olii leggeri di catrame (*benzolo ed omologhi*). – La presenza di questi olii, i quali possono avere D. = 0.870-0.945, p. e. 80°-200°, indice di rifraz. oltre 1.5, esercita una certa influenza sul peso specifico, sul punto di ebollizione, sull'indice di rifrazione dell'essenza di trementina. La loro presenza può inoltre essere svelata mediante la prova con acido nitrico da eseguirsi come è indicato al n. 10 *a*.

Per azione dell'acido nitrico fumante il benzolo e suoi omologhi superiori (toluolo, xilolo) si trasformano in nitrocomposti (nitrobenzolo, ecc.) che rimangono nel liquido da cui eventualmente siasi separato l'olio minerale. Quindi il liquido stesso si estrae con etere, poi si separa lo strato etereo, lo si dissecca con qualche granulo di cloruro di calcio, si filtra, si evapora a mite calore e si pesa il residuo, il quale, se trattasi di olii di catrame, sarà costituito da un liquido oleoso rosso bruno, più pesante dell'acqua, con odore caratteristico di nitroderivati aromatici. Dividendo il peso trovato per 1.15 (p. spec. medio dei nitrocomposti aromatici) si ha il volume.

12. Ricerca degli olii leggeri di resina (*essenza di resina o pinolina*). – La presenza di questi olii che bollono per la massima parte sotto 170° (*essenza viva*), aumenta le prime frazioni che si ottengono nella distillazione dell'essenza di trementina; inoltre è svelata dalle seguenti reazioni cromatiche.

a) Reazione di Grimaldi. – In uno dei soliti palloncini a distillazione frazionata si pongono 100 cm.³ dell'essenza in esame e si distil-

(1) Con petrolio di D. 0.750–0.820 l'intorbidamento si manifesta tra 55-70°.

lano lentamente e regolarmente raccogliendo separatamente le prime cinque frazioni di 3 cm.^{3} ciascuna e poi le successive frazioni di 5 in 5 gradi, sino alla temperatura di 170°. Le prime 5 frazioni e 3 cm.^{3} di ciascuna delle successive si introducono in altrettanti tubi da saggio, con 3 cm.^{3} di acido cloridrico conc. ed un frammento di stagno della grossezza di un chicco di riso, senza agitare; si immergono i tubi in un bagno maria bollente e dopo 5 minuti si scuotono con forza, indi si rimettono nel bagno scuotendo poi di tanto in tanto.

Se trattasi di essenza di trementina affatto priva di essenza di resina i liquidi rimangono incolori o assumono una tinta variabile dal giallognolo al bruniccio (mai verde); se trattasi di essenza di trementina mista a essenza di resina (anche 5%) i liquidi acidi si tingono in giallo aranciato e gli straterelli oleosi soprastanti si colorano in bel verde smeraldo più o meno intenso, secondo la quantità e qualità dell'essenza di resina presente.

Se la colorazione è dubbia, conviene distillare 250-400 cm.^{3} del prodotto in esame raccogliendo i primi 30 cm.^{3} e poi ridistillare questi frazionatamente di 3 in 3 cm.^{3}.

b) Reazione di Halphen e Grimaldi. – Come per la reazione precedente si distillano 100 cm.^{3} dell'essenza in esame, ma raccogliendo separatamente le prime 6 frazioni di distillato di circa 1 cm.^{3} ciascuna, poi le frazioni successive di 5 in 5 gradi sino a 170°. Si pone una goccia di ciascuna frazione in una capsulina di porcellana del diametro di circa 4 cm., vi si aggiungono 2 cm.^{3} di una soluzione di fenolo in tetracloruro di carbonio (acido fenico puro, fuso, vol. 1, tetracloruro di carbonio vol. 2); si agita sino a soluzione completa, spandendo il liquido in modo che ne resti umettata tutta la superficie interna della capsula; indi si fanno arrivare sul liquido così sparso dei vapori di bromo che si svolgono da una soluzione di 1 vol. di bromo in 4 vol. di tetracloruro di carbonio. Questa operazione si può fare tenendo inclinato sull'orlo della capsula un tubo da saggio o un matraccino conico in cui è contenuta la soluzione di bromo, oppure più comodamente per mezzo di un apposito apparecchio proposto dal Grimaldi (1). Mentre si fa agire il bromo si fa anche ruotare la capsula onde il liquldo ne venga meglio in contatto; poi si lascia in riposo.

Se trattasi di essenza di trementina pura non si osserva alcuna colorazione, nemmeno per prolungata azione dei vapori di bromo; se trattasi di miscugli con essenza di resina, dopo una più o meno prolungata azione dei vapori di bromo, secondo la quantità di essenza di resina pre-

(1) *Atti del VI Congresso di chim. applic.* (Roma, 1906). Vol. V. pag. 384.

sente, apparisce una colorazione gialla (a questo punto si sospende l'arrivo del bromo), che poi col riposo passa al verde.

In tal modo si può scoprire anche l'1% di essenza di resina.

13. Ricerca dell'olio di legno di pino e dell'essenza di trementina di legno e simili. – Questi prodotti, che si ottengono nella distillazione secca, e con vapor d'acqua soprariscaldato o nel vuoto, del legno di vari pini, oppure anche come prodotto secondario della fabbricazione della cellulosa (V. pag. 585) sono liquidi giallognoli, di odore speciale, talvolta lievemente empireumatico, ben distinto da quello della vera essenza di trementina; hanno D. = 0.862-0.872; bollono gradualmente da 155° a 180° circa, la maggior parte distillando a 165°-175°; hanno potere rotatorio destrogiro, di solito da 14° a 22° (in tubo da 10 cm.). La loro presenza nell'essenza di trementina può essere svelata dall'odore, e dalla distillazione frazionata (punto di ebollizione che va crescendo gradualmente con aumento delle frazioni distillanti sopra 163°). L'olio di legno di pino può essere svelato anche per mezzo delle reazioni seguenti.

a) Reazione del silvestrene. – Si distillano circa 50 cm^3 dell'essenza in esame raccogliendo la frazione che passa intorno a 175° e ad alcune gocce di questa frazione, sciolte in altrettanta anidride acetica, si aggiunge una goccia di acido solforico puro concentrato: se trattasi di essenza di trementina pura si osserva soltanto una colorazione giallognola o rossiccia; in presenza d'olio di legno di pino, che contiene silvestrene (p. e. circa 175°), si manifesta una bella colorazione violacea.

Questa reazione si può fare anche sull'essenza tal quale purchè sia recente.

b) Reazione con acido solforoso (*Herzfeld*). – A 3-5 cm.^{3} dell'essenza in esame si aggiungono altrettanti cm.^{3} di soluzione satura recente di solfito sodico e poche gocce di acido cloridrico (acido conc. e acqua vol. uguali) e si agita: se l'essenza è pura rimane incolora, se contiene olio di legno di pino si tinge in verde o verde giallognolo. In caso dubbio si ripete il saggio sulle frazioni distillanti fra 155°-165° e 165°-170°.

Gli olii di pino molto bene raffinati danno reazione poco sensibile od anche negativa.

c) Reazione Halpen-Grimaldi. – Si eseguisce nel modo già indicato a pag. 589: per azione dei vapori di bromo, l'olio di legno di pino si colora in rosa carmino che aumenta gradatamente di intensità, volgendo in fine al violaceo.

14. Ricerca dell'olio di canfora. – Per sofisticare, o surrogare, l'essenza di trementina usasi talvolta l'olio di canfora leggero (prodotto secondario della preparazione del safrolo) di D. = 0.87-0.94,

p. e. = 170°-180° circa. La sua presenza quindi innalza il peso specifico e il punto di ebollizione dell'essenza di trementina. Con le reazioni cromatiche di Halphen-Grimaldi e di Herzfeld (V. al num. precedente) si comporta presso a poco come l'essenza di pino. Esso può essere identificato solo nel caso in cui sia ancora sufficientemente impuro per safrolo, mediante la reazione del safrolo stesso, che, secondo Coen (1), si fa nel modo seguente:

In un palloncino a distillazione col collo a tre bolle si distillano 50-100 cm.^{3} dell'essenza in esame, raccogliendo in un palloncino gli ultimi 5 cm.^{3} che passano; su questi si versa lentamente, goccia a goccia, altrettanto acido solforico puro conc., raffreddando esternamente con acqua e ghiaccio, onde evitare che la miscela si riscaldi; indi si travasa a poco a poco in un imbuto a chiavetta contenente 20 cm.^{3} di acqua e raffreddato con acqua corrente; si estrae con 10 cm.^{3} di alcool amilico puro; si fa scolare il liquido acquoso acido; si lava lo strato amilico con poca acqua, poi lo si sbatte con 5 cm.^{3} di soluzione di potassa caustica al 20%. In presenza di safrolo il liquido alcalino si separa colorato in verde o bluastro, e separato dallo strato amilico, filtrato e acidificato con acido solforico, assume colorazione rosso-violacea.

Gli olii di canfora leggeri poveri o privi di safrolo non dànno questa reazione.

15. Ricerca del tetracloruro di carbonio e altri composti clorurati. – Questi prodotti innalzano il peso specifico dell'essenza di trementina, avendo densità superiore ad 1 e ne abbassano il punto di ebollizione. Essi poi vengono identificati mediante la ricerca del cloro, da farsi nei modi seguenti.

a) Reazione con ossido di rame. – All'estremità di un filo di platino si adatta un pezzetto d'ossido di rame in fili e lo si arroventa alla fiamma a gas non luminosa; poi lo si immerge nell'essenza in esame e si riporta alla fiamma: in presenza di composti clorurati, questa si tinge in verde.

b) Reazione con potassa alcoolica. – Si fa bollire l'essenza con soluzione alcoolica di potassa caustica: formasi cloruro di potassio che precipita e si può facilmente identificare.

***

Per *Essenza di trementina genuina* si intende il prodotto della distillazione con acqua o con vapore non soprariscaldato della trementina dalle varie specie di *Pinus*. Essa deve essere limpida, senza materie estranee sospese o deposte, incolora o appena verdognola o giallognola (in generale non più colorata di un tipo stabilito), di odore normale.

(1) *Ann. Labor. chim. centr. Gabelle*, vol. VII, pag. 99.

Il suo *peso specifico* a 15° può variare da 0.855 a 0.880, ma normalmente è compreso fra 0.862°-0.872°; col tempo il p. spec. aumenta per la resinificazione dell'essenza. La presenza di olio minerale abbassa il p. spec., la presenza di olii del catrame o di composti clorurati del carbonio lo innalza.

Il *punto di ebollizione* va da 155° a 175°, ma circa l'80% in peso deve distillare a non oltre 163° e il 90% sotto 170°; le essenze vecchie resinificate bollono a temperatura più alta. La presenza degli adulteranti lo altera sensibilmente: l'essenza di resina, gli olii leggeri minerali e di catrame, il tetracloruro di carbonio, aumentano le frazioni bollenti sotto 150°; gli olii di pino, aumentano quelle fra 165° e 175°.

L'*indice di rifrazione* a 15° è di 1.468 a 1.474 (ordinariamente 1.470–1.472); nelle essenze vecchie l'indice di rifrazione aumenta; l'essenza rigenerata ha n_D = 1.476–1.479. Il *grado rifrattometrico* al burrorifrattometro di Zeiss a 15° varia da 66 a 73: nella maggior parte delle essenze francesi e americane trovasi 70–73, nell'essenza greca 66. La presenza degli olii minerali abbassa l'indice di rifrazione e corrispondentemente il grado rifrattometrico dell'essenza di trementina; gli olii di catrame e di legno di pino invece lo innalzano.

Il *punto di infiammabilità* delle essenze ordinarie è di 32°–38°.

Il *potere rotatorio* varia secondo l'origine dell'essenza: le essenze francesi, spagnuole e portoghesi sono levogire (-20° a -40° in tubo da 10 cm.); quelle americane ordinariamente destrogire (+9° a +14°), così pure le essenze tedesche e di Galizia (+3° a +17°) e l'essenza greca (+34° a +77°); l'essenza della trementina veneta o di larice può essere destrogira o levogira; l'essenza di trementina rigenerata ruota da 0° a +7° circa.

Per la grande variabilità di potere rotatorio delle essenze di trementina, questo dato non ha valore per la ricerca delle sofisticazioni; esso può indicare piuttosto l'origine dell'essenza. Ad ogni modo tengasi presente che gli olii minerali sono inattivi o quasi alla luce polarizzata, gli olii di pino sono destrogiri, l'essenza di trementina rigenerata è leggermente destrogira (1).

Il *residuo all'evaporazione* delle essenze genuine recenti deve essere appena apprezzabile; le essenze gregge (acqua ragia) e quelle vecchie resinificate possono lasciare anche il 2% o più di residuo. Nelle essenze gregge sono tollerabili piccole quantità (sino a 2.5%) di olio di resina pesante e colofonia, come impurezze normali.

L'*acidità* deve essere nulla o quasi nelle essenze recenti; è tollerabile un numero di acidità sino a 1.5. Le essenze vecchie sono più o meno acide.

Il *residuo della polimerizzazione* con acido solforico non deve superare il 2% (in volume); l'indice di rifrazione a 15° di questo residuo non deve essere inferiore a 1.5, il grado rifrattometrico a 66

Ai *saggi diversi*, di cui ai nn. 10, 11, 12, 13, 14 e 15, le essenze genuine devono comportarsi esattamente come è indicato sopra ai num. 10 a 15.

---

(1) È da ricordare che vi è anche un'*Essenza di trementina italiana*, che si ottiene da alcuni anni in Toscana dalla trementina del *Pinus pinaster* Sol. (pino marittimo) e del *P. pinea* Linn. (pino domestico). L'essenza ricavata esclusivamente dal pino marittimo (*P. pinaster*) corrisponde, per i suoi caratteri organolettici, fisici e chimici, all'essenza francese, cioè ha: odore normale; D. = 0.86 — 0.87 a 15°; indice di rifrazione = 1.47 a 20°; punto di infiammabilità = 33° — 33°.5; α_D = — 35°; distilla circa il 90% sino a 163°; è composta essenzialmente di pinene. L'essenza ricavata dalla sola trementina di pino domestico (*P. pinea*) è invece nettamente diversa sia per l'odore che per caratteri fisici e per composizione; questa essenza infatti ha in media: D. = 0.850 a 15°; indice di rifrazione = 1.4737 a 20°; punto di infiammabilità = 50°.5; α_D = — 95°; distilla dall'85 al 90% fra 172°-180°; è composta essenzialmente di l-limonene.

L'essenza italiana commerciale è per lo più un miscuglio delle due essenze sudescritte, con prevalenza notevole della prima, per cui i suoi caratteri sono intermedi fra quelli suindicati. Nel giudicare un'essenza italiana bisogna dunque tener conto di questo fatto e ricordare che una densità bassa accompagnata da indice di rifrazione, punto di infiammabilità, potere rotatorio e punto di ebollizione elevati indica presenza di essenza di pino domestico e non sofisticazione. (PALAZZO F. C.: *Le trementine italiane*. Estratto dagli *Ann. del R. Ist. forestale naz.*, Vol. II, Firenze 1917).

Un'*essenza che non corrisponda* ad uno o più dei caratteri fisici e dei saggi chimici suindicati è da ritenersi *sofisticata* o *sospetta*.

Se un'essenza presenta caratteri fisici (peso spec., punto di ebollizione, grado rifrattometrico) normali o rientranti nei limiti suriferiti delle essenze genuine, può ugualmente essere sofisticata, perchè quei caratteri possono essere stati corretti con miscele di vari adulteranti opportunamente scelte (per es. olii minerali con olii di catrame o di canfora, con composti clorurati); epperò per accertare la frode bisogna fare tutti i saggi prescritti.

Infine è da ricordare che, per alcuni usi (preparazione di vernici e colori) sono ammessi anche i surrogati dell'essenza di trementina (olio di pino, olii minerali), purchè siano incolori o quasi, non fluorescenti, non spandano cattivo odore, non alterino le tinte delle vernici o dei colori, abbiano lo stesso potere solvente dell'essenza di trementina e di questa non abbiano un peso specifico ed un punto di infiammabilità di molto inferiori.

COLOFONIA

La colofonia è costituita dal residuo solido che si ottiene dalla distillazione della trementina nella preparazione dell'essenza di trementina. Essa è formata essenzialmente da acidi resinosi e da prodotti di ossidazione di questi acidi e si presenta in masse fragili, trasparenti, translucide, di colore variabile, dal giallognolo chiaro, al bruno scuro, con odore resinoso speciale. D. = 1.05-1.085. È facilmente solubile nell'alcool (1 p. in 10 p. di alcool di 70°), ed è pure solubile nell'alcool metilico, nell'alcool amilico, nell'etere, nell'acetone, nel benzolo, nel cloromio, nel solfuro di carbonio, nell'essenza di trementina; nell'etere di petrolio non si scioglie completamente, Con le soluzioni di potassa o soda caustica saponifica facilmente e completamente. Una piccola quantità sciolta nell'anidride acetica e trattata con una goccia di acido solforico concentrato, dà una intensa colorazione rosso violacea o porpurea, che in breve passa al giallo bruno.

In commercio si trovano vari tipi o marche di colofonia, che si distinguono principalmente dal colore e dalla provenienza.

L'analisi della colofonia comprende, in primo luogo, la verifica dei suoi caratteri esterni (colore, trasparenza, frattura) ed il confronto dei caratteri stessi con quelli di tipi commerciali di sicura origine; si possono fare inoltre le determinazioni indicate ai num. 1 a 5, per accertarne la purezza ed i saggi 6-7 per verificare se è addatta a determinati usi. Infine, occorrendo verificare se un dato prodotto sia veramente una colofonia o qualche prodotto simile, come ad esempio, la pece dei birrai, la pece di Borgogna, i resinati, le resine sintetiche, ecc., si procede secondo i num. 8 a 11.

1. Determinazione dell'umidità. – 1-2 gr. di sostanza, polverizzata, si mescolano con sabbia silicea, previamente arroventata, in una capsulina di porcellana; si pesa il tutto, si ripone in stufa ad acqua

bollente, e dopo alcune ore si ripesa: la perdita di peso rappresenta l'umidità contenuta nella colofonia in esame.

In luogo di seccare nella stufa, si può anche adoperare un essiccatore ad acido solforico, nel quale si mantiene la sostanza sino a che non perde più di peso.

2. Determinazione delle ceneri. – 1-2 gr. della colofonia in esame si scaldano cautamente in una capsula tarata sino a carbonizzazione; indi, aumentando la fiamma, oppure introducendo la capsula in una muffola scaldata al rosso scuro, si incenerisce la massa carboniosa; infine si pesa il residuo di ceneri eventualmente rimasto. Questo si esamina coi soliti metodi per riconoscerne la natura: si ricerchi specialmente la calce, l'ossido di piombo, il cromato di piombo, l'ossido di manganese, l'ossido di ferro, l'ossido di cobalto (V. anche al n. 10).

Durante la combustione della sostanza in esame si nota se svolgesi soltanto un odore resinoso, oppure anche l'odore di acroleina (indizio della presenza dei grassi).

3. Determinazione delle impurezze. – Circa 5 gr. di colofonia, polverizzata, si sciolgono in 50 cm.^{3} di alcool di 90°; la soluzione si filtra per filtro previamente seccato a 100° e tarato, nel quale si raccoglie tutto il residuo eventualmente rimasto insolubile nell'alcool; lo si lava bene con alcool di 90° freddo, indi si secca a 100° e si pesa.

4. Determinazione del punto di fusione. – Si determina nel solito modo, in un tubicino di vetro sottile chiuso all'estremità inferiore, in cui si pone una piccola quantità della sostanza polverizzata. Quando la polvere, da bianchiccia e opaca, diventa bruna e trasparente, si legge la temperatura segnata dal termometro.

5. Numeri di acidità e di saponificazione. – Si determinano nello stesso modo indicato per le sostanze grasse (V. pagg. 399 e 402).

6. Saggio per la incollatura della carta. – 100 p. di colofonia polverizzata si agitano con 20 p. di carbonato sodico cristallizzato e 150 p. d'acqua: si osserva se la miscela riesce omogenea e di colore bianco latteo o altrimenti colorata. Indi si aggiunge una soluzione di allume e si osserva il colore del precipitato.

7. Saggio per la preparazione dei saponi. – Per verificare se una colofonia è addatta a preparare i saponi resinati bisogna fare una prova in una fabbrica di sapone o in laboratorio, ma in condizioni per quanto è possibile paragonabili a quelle dell'industria saponiera. Per ciò si prepara un sapone con grassi e la colofonia in esame (nella quantità richiesta dal tipo di sapone che si vuole ottenere) e poi si osserva l'aspetto, il colore, l'odore del sapone, nonchè l'aspetto e l'odore della sottoliscivia.

8. Distinzione della colofonia dalla pece da birrai. – La pece da birrai *naturale*, cioè quella ottenuta scaldando la trementina in caldaie aperte, sino a che non odora più di essenza di trementina, si può distinguere dalla colofonia, principalmente dal suo aspetto, dal punto di fusione, dai numeri di acidità e di saponificazione. Infatti la pece da birrai è generalmente opaca, di colore giallo-bruno o aranciato-bruno (se ne trova però anche di translucida o trasparente quasi quanto la colofonia) e fonde a temperatura più bassa della colofonia, tanto che si ammassa facilmente e talvolta rammollisce alquanto al calore della mano. Il suo punto di fusione, determinato come è detto al n. 4, è compreso, di solito, fra 40° e 50°. I suoi numeri di acidità e di saponificazione sono alquanto inferiori a quelli della colofonia, trovandosi generalmente intorno a 140 di numero di acidità e intorno a 150 di numero di saponificazione. Ma per tutti gli altri caratteri la pece da birrai naturale è del tutto simile alla colofonia.

La pece da birrai viene però anche preparata con colofonia tinta con ocra o con cromato di piombo, oppure con miscugli di colofonia e olio di resina, od olii grassi, ceresina e simili. I colori minerali aggiunti si scoprono facilmente per la loro insolubilità nell'alcool diluito o analizzando le ceneri. Anche l'olio di resina, i grassi, la ceresina si riconoscono nella parte insolubile nell'alcool diluito (di 80° circa).

9. Distinzione della colofonia dalla pece di Borgogna. – Questa resina, che si ottiene purificando per fusione nell'acqua la tremenlina di abete o altre trementine in genere, si distingue dalla colofonia per l'aspetto, per il punto di fusione, per il contenuto in acqua.

La pece di Borgogna è in masse quasi opache, dure, fragili, talvolta di aspetto cristallino, di colore giallo citrino. Si rammollisce al calore della mano. Disseccata sull'acido solforico (V. al num. 1), perde una notevole quantità di acqua, che talvolta può arrivare sino al 35 per cento (1), mentre la colofonia non contiene che pochissima umidità.

10. Distinzione della colofonia dai resinati. – I resinati di calce, di piombo, di manganese, di cobalto, di zinco, che sono i più comuni fra quelli ottenuti per fusione, cioè sciogliendo il corrispondente ossido metallico nella colofonia fusa a conveniente temperatura, sono molto simili nell'aspetto alla colofonia ordinaria; ma si possono però distinguere mediante la determinazione delle ceneri e la prova della solubilità nell'alcool (2).

---

(1) Secondo la Farmac. it., la pece di Borgogna non deve contenere più del 10 per cento di acqua.

(2) I resinati ottenuti per precipitazione, cioè trattando con la soluzione di un sale metallico una soluzione di resinato alcalino, sono in polvere e non presentano alcuna somiglianza con la colofonia.

I resinati lasciano, alla calcinazione, un residuo abbondante (generalmente da 2 al 20 per cento), costituito dell'ossido metallico corrispondente. Nell'alcool di 95° non sono solubili che in parte; si sciolgono però abbastanza bene nell'etere e nel cloroformio (1).

Analoghe ai resinati sono anche le così dette *Resine indurite*, formate da colofonia e piccole quantità di calce od ossido di zinco.

11. Distinzione della colofonia dalle resine sintetiche. – Le *Resine sintetiche* o *artificiali* (*Bakelite, Resite, Resinite, Laccaina, Novolack, Matakalin, Manutekt, Siperite*), che si ottengono per condensazione di fenoli e formaldeide in presenza di acidi, alcali o sali vari, rassomigliano alquanto alla colofonia per caratteri esterni, ma se ne distinguono per l'odore speciale (per lo più fenolico) e mediante il saggio seguente, consistente appunto nella ricerca dei fenoli.

Circa 1 gr. di sostanza si fa digerire per 2 ore con 10 cm.^{3} di soluzione di soda caustica al 20%; poi si scalda per mezz'ora al bagnomaria che bolla appena. Spesso si svolge odore di ammoniaca. In seguito si diluisce con 20 cm.^{3} di acqua, si filtra per lana di vetro, si lava due volte, si acidifica leggermente il filtrato con acido solforico e si distilla in corrente di vapore raccogliendo circa 20 cm.^{3} di distillato. Su questo si fanno le reazioni del fenolo con cloruro ferrico (colorazione violetta) e con acqua di bromo (precipitato gialliccio).

***

Il confronto del *colore* e *degli altri caratteri organolettici della colofonia* si fa genermente con la *serie americana*, che comprende i 14 tipi seguenti:

1) *Colofonie* propriamente dette, distinte in W. W. (Water White); W. G. (Window Glass); N. (extra Pale); M. (Pale); K. (low Pale).

2) *Brais chiari o Arcansons*, distinti in I (good n. 1); H (n. 1); G (low n. 1).

3) *Brais scuri*, distinti in F. (good n. 2); E. (n. 2); D. (good Strained); C (Strained); B (common Strained); A (Common).

Una *buona colofonia*, polverizzata, deve dare una polvere bianca o giallognola (non rossastra), che si conservi secca e soffice, non si ammassi agglutinandosi.

L'*umidità* della colofonia genuina non passa l'1%.

---

(1) Per giudicare della buona qualità di un resinato, bisogna specialmente determinarne il contenuto in metallo combinato alla resina, che è cioè allo stato solubile. A questo scopo, un dato peso di resinato si fa digerire a freddo nell'etere o nel cloroformio ben anidro, poi si incenerisce la parte insolubile e nelle ceneri si determina il piombo, il manganese, il calcio, ecc. secondo la specie di resinato; d'altra parte si determinano anche le ceneri totali ed in esse pure si dosa il piombo, il manganese, ecc., e quindi per differenza si avrà il metallo solubile. Un resinato o un seccativo in genere è tanto migliore quanto più contiene di metallo solubile. Di solito, i resinati di manganese contengono 6-7 per cento di Mn. solubile, gli oleati di manganese 9-9.5 per cento di Mn solubile. Qualche volta importa anche determinare l'eccesso di resina contenuta in un resinato, ma ciò non si può fare che per via indiretta.

Le *ceneri* sono in tracce, salvo piccole quantità di sabbia o terriccio, che si svelano anche al saggio di solubilità nell'alcool (V. al n. 3.).

Le *impurezze estranee* (sabbia terriccio ora ricordati) non devono superare l'1% nelle marche migliori, il 2% nelle altre.

Il *punto di fusione* può variare da 70° a 153° circa; generalmente è di 70°–80°.

Il *num di acidità* può oscillare fra 145 e 185 (di solito 155-170); il *num di saponificazione* fra 155 e 195

La *colofonia pura* deve sciogliersi completamente (salvo le impurezze estranee minerali già ricordate) in alcool e alcool metilico; con la potassa alcoolica deve saponificare completamente e la soluzione alcoolica del sapone deve rimanere limpida anche se diluita con acqua

La *colofonia per l'incollatura della carta* deve dare al saggio n. 6 una emulsione omogenea di colore bianco latteo, che precipita in bianco per aggiunta di allume.

La *colofonia per saponi* deve dare un sapone di colore giallo (non bruno) e di odore non sgradevole. La sottoliscivia non deve emanare odore disgustoso.

OLII DI RESINA

Gli olii di resina si ottengono dalla distillazione secca della colofonia e si distinguono in *leggeri* e *pesanti*.

A) *Olio di resina leggero, Essenza o spirito di resina, Pinolina.* – L'olio di resina leggero è costituito dalle frazioni che distillano sino a 200° circa, convenientemente raffinate. Liquido, incoloro, di odore speciale più o meno empireumatico terebentinaceo; D. = 0.880-0.885; punto ebolliz. = 150°-200° (la maggior parte distilla da 150° a 170°); neutro, se bene raffinato; attaccabile agli acidi nitrico e solforico concentrati; solubile in alcool forte; riconoscibile anche mediante le reazioni cromatiche descritte a pag. 588.

Questo prodotto ordinariamente non dà luogo a ricerche analitiche speciali.

B) *Olio di resina pesante.* – L'olio di resina pesante è costituito dalle frazioni che nella distillazione secca della colofonia, passano a temperatura superiore a 200°. Allo stato greggio è denso, torbido, bruno, azzurrognolo o verdastro, più o meno fluorescente, di odore resinoso empireumatico, acido. Quello *raffinato o rettificato* è limpido, poco colorato (da giallognolo al giallo tendente al rossiccio), di odore leggermente resinoso, od anche quasi inodoro, neutro o quasi.

L'analisi degli olii di resina pesanti, in generale, comprende la determinazione di alcuni caratteri fisici e chimici, sia allo scopo di identificarne la natura e l'attitudine a determinati usi (V. num. 1 a 9), sia per verificarne la purezza o ricercarli nelle mescolanze con altri olii (n. 10).

1. Caratteri fisici. – Consistono nelle determinazioni di peso specifico, vischiosità, punto di infiammabilità, comportamento a bassa temperatura, da farsi con gli stessi metodi già indicati per gli olii mine-

rali pesanti (V. vol. I, pag. 629 e seg.). Sussidiariamente si possono determinare anche il potere rotatorio e l'indice di rifrazione coi soliti metodi.

2. Ricerca dell'umidità. – Gli olii di resina pesanti contenenti acqua possono essere torbidi o divengono tali quando si riscaldano leggermente; riscaldandoli più forte danno degli schioppettii.

3. Perdita all'evaporazione. – 20 gr. di olio, in una capsula tarata, si mantengono per 5 ore in stufa alla temp. di 100° e per 2 ore a 170°. Si determina la perdita di peso nell'un caso e nell'altro, riferendola poi a 100 gr. dell'olio.

4. Solubilità in vari solventi. – Gli olii di resina pesanti sono solubili per il 50-100% in un volume doppio di alcool assoluto; col crescere del peso spec. diminuisce la solubilità nell'alcool. Nell'acetone sono solubili in tutte le proporzioni (V. anche al n. 10).

5. Determinazione dell'acidità. – Può essere dovuta ad acidi resinosi, come negli olii greggi e in quelli non completamente raffinati o ad acidi minerali come negli olii raffinati non bene lavati.

Si determina come negli olii grassi (V. pag. 399) e si esprime in mgr. di KOH per 1 gr. di olio o più comunemente in SO_3 per 100 gr. di olio.

6. Saponificazione, sostanze resinose. – Gli olii di resina non sono saponificabili, salvo per la parte di sostanze resinose che possono contenere come impurezze (notevoli specialmente negli olii greggi), le quali si combinano con gli alcali e sono rivelabili sia dal num. di acidità (V. al n. precedente), che dal num. di saponificazione, determinabile anch'esso come negli olii grassi (V. pag. 402).

Il contenuto in sostanze resinose si può anche conoscere direttamente saponificando 50-100 gr. dell'olio in esame con potassa alcoolica nel solito modo (V. pag. 398), poi diluendo con acqua, asportando il liquido acquoso alcalino, lavando bene con acqua calda l'olio rimasto inattaccato e pesandolo: per differenza si ha il contenuto in sostanza resinose.

7. Altri caratteri chimici. – Come determinazioni sussidiarie si possono evantualmente fare quelle del num. di iodio e del grado termosolforico (V. pagg. 407 e 422).

8. Reazioni cromatiche. – Gli olii di resina pesanti danno alcune reazioni cromatiche, dovute essenzialmente a piccole quantità di resina contenutevi.

a) Reazione di Holde. – Sbattendo insieme volumi uguali di olio e di acido solforico di D. = 1.60 si produce una colorazione rossa; l'acido si separa poi colorato in rosso. Gli olii minerali, vegetali e di animali terrestri, ugualmente trattati, danno colorazioni giallognole o bru-

nicce; gli olii di animali marini possono dare colorazioni brune più o meno rossastre. In caso dubbio, si sbatte l'olio in esame con alcool di 90° e si fa il saggio sul soluto alcoolico: in presenza d'olio di resina si osserva la colorazione rossa anche su questo.

Gli olii di resina molto raffinati danno la reazione poco sensibile od anche negativa.

b) Reazione di Morawski. – 1 cm.^{3} di olio si scioglie in altrettanta anidride acetica e si tratta con una goccia di acido solforico di D. = 1.53: si osserva colorazione violacea fugace, purchè l'olio non sia stato perfettamente raffinato.

Se trattasi di miscugli, specialmente con olii minerali scuri, conviene scaldare 2 cm.^{3} dell'olio in esame con 10 cm.^{3} di anidride acetica; poi diluire con 10 cm.^{3} di acqua, lasciar raffreddare, filtrare per filtro bagnato il liquido acquoso ed a questo aggiungere l'acido solforico.

c) Reazione di Halphen. – Si fa secondo le prescrizioni di Grimaldi (V. pag. 589). Per effetto dei vapori di bromo l'olio di resina assume una colorazione violetta o purpurea intensa. Gli olii minerali, ugualmente trattati, danno colorazioni brunastre indefinibili; gli olii vegetali e di animali marini danno colorazioni rosse, talvolta tendenti al violaceo.

È bene fare la reazione di confronto con olii di origine nota.

9. Seccatività. – Gli olii di resina pesanti sono seccativi: distesi in strato sottile sopra una striscia di vetro e mantenuti per 24 ore a 50°, ispessiscono notevolmente e diventano molto attaccaticci.

Per accrescerne la seccatività si usa anche aggiungervi qualche essiccativo (ossidi, resinati o altri composti di piombo, di manganese, di cobalto). In tal caso, sottoposti al saggio precedente, danno una pellicola ben secca e dura, e inceneriti lasciano un piccolo residuo minerale in cui si possono ricercare piombo, manganese, cobalto, ecc., coi soliti metodi.

10. Riconoscimento dei miscugli di olii di resina con olii minerali. – La presenza di olio minerale negli olii di resina si può riconoscere, ed anche approssimativamente determinare, mediante la prova di solubilità in un miscuglio di alcool e cloroformio (secondo Finkener) e che si eseguisce nel seguente modo:

Si prepara un miscuglio di 10 volumi d'alcool di D. = 0.8182 (94°.5) e 1 volume di cloroformio: gli olii di resina sono solubili in 10 a 13 volumi di tale miscuglio, alla temperatura di 23°, mentre gli olii minerali richiedono, per sciogliersi, oltre 100 volumi del miscuglio stesso.

Per eseguire il saggio si tratta 1 vol. dell'olio in esame (10 cm.^{3}) con 10 vol. del predetto miscuglio (100 cm.^{3}), entro un cilindro graduato; si porta il tutto esattamente alla temperatura di 23°, immergendo il

cilindro in un bagno d'acqua a questa temperatura, indi si sbatte replicatamente e poscia si lascia riposare. Se trattasi di olio di resina puro si ottiene una soluzione completa; se trattasi di olio di resina misto ad olio minerale, quest'ultimo si separa al fondo del cilindro, ed il suo volume, moltiplicato per 10, dà il contenuto approssimativo, in volume, di olio minerale contenuto nell'olio di resina in esame.

Alcuni olii di resina però, specialmente quelli molto pesanti, non si sciolgono completamente in 10 vol. del miscuglio di alcool e cloroformio, ma ne rimane indisciolto da 3 a 7 per cento; epperò, quando rimane una parte indisciolta, facendo il saggio nelle condizioni sudescritte, bisogna ripetere la prova con 1 vol. dell'olio in esame e 13 vol. del miscuglio di alcool e cloroformio: se anche in queste condizioni si separa dell'olio insolubile, vuol dire che realmente l'olio in esame contiene olio minerale.

Per controllo si può poi lavare con alcool di 95° circa l'olio minerale, seccarlo a 100° e determinare l'indice di rifrazione a 15°: questo deve essere inferiore a 1.53.

Questo saggio vale anche per la ricerca degli olii minerali nei miscugli complessi di olii di resina, olii minerali, sostanze grasse, saponi, calce, ecc., quali sono, ad esempio, gli unti da carro ed i lubrificanti consistenti in genere (V. vol. I, pag. 651).

In questi casi il saggio va fatto sulla parte insaponificabile dopo trattamento con potassa alcoolica, per eliminare le sostanze grasse e resinose, i saponi, le sostanze minerali.

D'altra parte per riconoscere la presenza di olii di resina negli olii minerali, o nella parte insaponificabile dei miscugli sucitati, si può ricorrere alle reazioni cromatiche descritte al n. 8, nonchè alla determinazione di alcuni caratteri fisici e chimici, come peso spec., indice di rifrazione, potere rotatorio, che sono più alti negli olii di resina, che in quelli minerali; numero di iodio, grado termico, che sono quasi nulli negli olii minerali (V. anche osservazioni seguenti).

***

Gli *Olii di resina pesanti* hanno i seguenti caratteri:

Peso specifico 0.97–1.00; quelli raffinati di solito 0.97–0.985 (gli olii minerali non oltre 0.95).

Vischiosità variabile da 15 a 100 (con l'apparecchio di Engler, a 20°).

Punto di infiammabilità 109°–146° circa, con l'apparecchio Pensky, o 148°–162° in crogiolo aperto.

Potere rotatorio +23° a +60° circa, in tubo da 10 cm. Gli olii bene raffinati hanno il potere rotatorio più basso.

Indice di rifrazione (a circa 18°) 1.535–1.555 (olii minerali 1.48–1.507).

La *perdita all'evaporazione* per 5 ore a 100° può raggiungere 1.5% (di solito 0.4–0.8) e per due ore a 170° il 5.6–7.4%.

L'*acidità* può essere notevole negli olii greggi; deve essere nulla o quasi in quelli raffinati (V. oltre).

Il *num. di saponificazione* è di poco superiore a quello di acidità.

Il *contenuto in sostanze resinose* può arrivare sino al 10% negli olii greggi, da 2 a 4 nei semirettificati; deve essere nullo nei bene raffinati.

Il *num. di iodio* può arrivare a circa 115 negli olii greggi; in quelli raffinati è ordinariamente 43-48.

Il *grado termosolforico* dei raffinati oscilla generalmente da 18° a 42° circa.

Per gli olii di resina per trasformatori e commutatori elettrici si richiede principalmente che siano chiari, limpidi, affatto privi di umidità e di sostanze estranee sospese; non siano acidi (tollerato sino a 0.2% in SO_3); rimangano bene fluidi a −15°; non contengano olii minerali.

Capitolo XII.

VERNICI

Le comuni vernici sono liquidi più o meno densi, che spalmati sulla superficie di un oggetto vi lasciano, in un tempo più o meno lungo, uno strato secco, aderente, liscio, a superficie continua e brillante, inalterabile all'aria ed all'umidità.

Si sogliono dividere in: *Vernici volatili* ed in *Vernici grasse.* Le prime specificate anche coi nomi di vernici a spirito, vernici a lacca, vernici all'essenza di trementina, ecc., sono soluzioni di resine e prodotti analoghi oppure di derivati della cellulosa (nitro-cellulosa, acetil-cellulosa) in solventi volatili; le seconde, dette anche *Vernici ad olio,* sono a base di olii essiccativi, oppure sono soluzioni di resine o resinati in olii essiccativi, per lo più con solventi volatili, e spesso con sostanze coloranti.

Oltre a questi tipi più comuni, se ne trovano in commercio molte altre varietà, nella cui composizione entrano ingredienti diversi, come p. es. quelle a base di catrame, asfalto, gomma elastica, saponi di resina, borati, destrine; quelle con sali di rame, arsenico, mercurio (vernici sottomarine), ecc.

I solventi volatili più comunemente usati sono: l'essenza di trementina, l'olio di pino, l'alcool metilico, etilico ed amilico, l'acetato di amile, l'acetone, l'etere solforico, il solfuro di carbonio, il tetracloruro di carbonio, i cloroderivati dell'etano e dell'etilene, le cloridrine, i prodotti d'idrogenazione della naftalina (tetralina, decalina), gli olii minerali leggeri, gli olii leggeri di catrame, di resina e di schisto, l'olio di canfora.

Le resine più usate sono: la coppale, la gomma lacca, la dammara, la sandracca, l'elemi, il mastice, il benzoino, l'ambra, la colofonia, la trementina.

L'olio essiccativo più comunemente impiegato è l'olio di lino, e qualche volta anche l'olio di noce, di papavero, di girasole, l'olio di legno di Cina, l'olio di resina reso seccativo.

Le sostanze coloranti che più s'impiegano sono: la gomma gutta, il sangue di drago, la curcuma, l'indaco, e specialmente i colori organici artificiali. Per alcune vernici si adoperano anche colori minerali, come: l'ossido di ferro, la biacca, il minio, il nero fumo, ecc.

L'esame delle vernici comprende specialmente delle prove pratiche e l'analisi chimica.

1. Prove pratiche.

Queste consistono nel saggiare le vernici praticamente e nel dedurne quindi l'applicabilità agli usi cui sono destinate. A questo scopo si spalma la vernice in esame, in strato sottile, sopra una superficie liscia di metallo (latta) o di vetro e si lascia seccare all'aria. Si nota il tempo necessario all'essiccamento completo e poscia si prova se la pellicola di vernice è rimasta bene aderente all'oggetto, e se ne osserva l'aspetto. Dopo qualche tempo si osserva pure se la vernice si screpola o trasuda, cioè si fa untuosa al tatto.

Per la prova delle vernici trasparenti, la spalmatura si fa sopra un oggetto tinto con colori delicati e si osserva poi se il tono del colore rimane inalterato.

Per avere un criterio sulla durata o resistenza di una vernice, si spalma con questa una lastra di metallo e, dopo seccata, si riscalda la lastra a temperatura elevata (per esempio a 100°), indi la si immerge nell'acqua fredda. Ripetendo più volte tali bruschi cambiamenti, se la vernice non si screpola, vuol dire che è di buona qualità.

2. Analisi chimica.

L'analisi completa delle vernici offre non poche difficoltà, e la determinazione di tutti i loro componenti è, molte volte, difficilissima. Le difficoltà maggiori si incontrano con le vernici grasse, nelle quali entrano olii essiccativi e resine che hanno subìta l'azione del calore, in modo che le loro proprietà fisiche e chimiche (solubilità nei vari solventi, densità, reazioni cromatiche, numeri di iodio, di acidità, di saponificazione, ecc.) ne rimangono alterate. Anche nelle vernici più semplici è assai difficile poter constatare se sono preparate con una sola o più resine. Minori difficoltà si incontrano nella ricerca della natura dei solventi volatili, a meno che questi non siano costituiti da mescolanze complesse, il che però non è molto frequente.

Ad ogni modo, quando si abbia da analizzare una vernice bisogna in primo luogo separare il solvente volatile dal resto. Si pesano esattamente in un palloncino a collo non troppo stretto 50 gr. di vernice, ben agitata per renderla per quanto è possibile omogenea, si aggiungono 25-30 cm.^{3} di acqua, e si distilla in corrente di vapor d'acqua, fino a separazione completa delle sostanze volatili. In generale basta raccogliere circa 100 cm.^{3} di distillato; in ogni caso l'acqua che si condensa nel refrigerante non deve più tenere in sospensione goccioline oleose.

Si separano a questo modo, e senza che avvengano decomposizioni, il solvente volatile ed il residuo fisso che si analizzano a parte (1).

1. Esame del solvente volatile. – Si possono presentare due casi:

a) *Il distillato è limpido o solo leggermente opalescente.* – Ciò è indizio che la vernice conteneva essenzialmente un solvente volatile solubile in acqua come, p. es. l'alcool metilico ed etilico, l'acetone e alcuni suoi omologhi. Altri solventi insolubili o poco solubili in acqua (essenza di trementina, olio di legno di pino, olii di resina e minerali leggeri, ecc.) non possono essere presenti che in quantità assai piccola. Lo si analizza secondo *A*.

b) *Il distillato è torbido e si separa in due strati.* Ciò vuol dire che la vernice conteneva solventi volatili insolubili in acqua. Se il solvente è più pesante dell'acqua sarà indizio di presenza di solfuro di carbonio, di cloroformio, di tetracloruro di carbonio, di cloroderivati dell'etano e dell'etilene, di cloridrine; se invece è più leggero si avrà un indizio della presenza di alcool amilico, di acetato di amile, di etere solforico, di essenza di trementina, di olio di pino, di olii di catrame e di olii minerali leggeri, di olio di resina, di schisto, ecc.

È d'uopo però notare che se si trovano presenti due o più solventi, spesso questi si disciolgono l'uno nell'altro, e non si separano secondo il loro differente peso specifico.

In ogni modo, in presenza di solventi insolubili in acqua si passa il distillato in un imbuto separatore cilindrico e graduato, lavando il recipiente collettore con un po' di acqua, si aggiunge un po' di cloruro sodico polverizzato, si lasciano ben separare i due strati, si legge il volume dello strato insolubile, e lo si separa dallo strato acquoso, lavandolo poi con un po' di acqua.

---

(1) Per alcune vernici e specialmente per quelle che sono a base di alcool, acetone o di altri solventi solubili in acqua, per evitare una inutile diluizione si preferisce eseguire la distillazione diretta anzichè la distillazione in corrente di vapore. Si pesano 50 gr. di vernice in un palloncino a distillazione munito di termometro e si scalda a bagno d'olio fino ad eliminazione completa del solvente, osservando le temperature segnate dal termometro. Sul distillato, di cui si determina il peso specifico a 15°, si fanno le ricerche indicate in *A*.

Il liquido acquoso, che può anche contenere solventi solubili in acqua, viene esaminato secondo *A*, lo strato insolubile secondo *B*.

A) Esame del liquido acquoso. – Il liquido acquoso ottenuto direttamente nella distillazione della vernice (vedi 1-a) oppure separato dai solventi volatili insolubili in acqua (vedi 1-b), viene di nuovo distillato in palloncino a distillazione frazionata, fornito di termometro, in presenza di poca calce spenta, raccogliendo i primi 50 cm.^{3} di distillato del quale si determina esattamente la densità a 15° seguendo le solite norme. Le temperature segnate dal termometro, specialmente al principio della distillazione, possono dare utili indicazioni sulla natura del solvente, ma per meglio identificarlo si fanno le reazioni qui sotto indicate.

1. *Alcool metilico*. – La ricerca dell'alcool metilico si fa colle reazioni indicate a pag. 299. Se la soluzione acquosa contiene solo alcool metilico, o insieme all'alcool metilico solo piccole quantità di acetone (per la ricerca dell'acetone vedi avanti al n. 3), si può dedurre la quantità di alcool metilico contenuta in 100 gr. di vernice dalla densità del distillato servendosi della tabella riportata nel Vol. I a pag. 96. Se è presente invece anche l'alcool etilico (per ricercarlo si procede secondo il n. 2), si determina l'alcool metilico colorimetricamente come è indicato a pag. 300. Deducendo quindi dalla quantità totale dei due alcoli, desunta dalla densità del distillato, servendosi delle solite tabelle per la determinazione dell'alcool etilico, la quantità di alcool metilico trovata, si ricava anche la quantità di alcool etilico presente nel campione (1).

2. *Alcool etilico*. – La ricerca dell'alcool etilico si fa colle seguenti reazioni:

a) Si alcalinizza una piccola porzione del liquido acquoso distillato, con idrato potassico, si aggiunge una soluzione di iodio in ioduro potassico in debole eccesso (1 parte di iodio, 1 parte di ioduro potassico, e 10 parti di acqua) e si riscalda leggermente. In presenza di alcool etilico si forma un precipitato giallo chiaro di iodoformio, ben caratterizzabile per il suo odore speciale. Questa reazione però non può farsi in presenza di acetone ed omologhi perchè anche questi danno luogo, in tali condizioni, a formazione di iodoformio.

b) Si tratta un'altra porzione del liquido acquoso distillato con pochi cm.^{3} di acido solforico diluito e di soluzione di bicromato potas-

(1) I pesi specifici dell'alcool metilico e dell'alcool etilico, e delle soluzioni contenenti uguali quantità dei singoli alcoli sono molto vicini; per determinazioni non del tutto rigorose, si possono quindi usare le comuni tabelle per la determinazione dell'alcool etilico anche per la determinazione dell'alcool metilico o di miscugli dei due alcoli.

sico e si riscalda leggermente. Si espone quindi ai vapori che vanno svolgendosi una strisciolina di carta bibula imbevuta in una soluzione di nitroprussiato sodico a cui venuero aggiunte due o tre gocce di piperidina: in presenza di aldeide acetica, formatasi per ossidazione dell'alcool, la cartina assume una colorazione azzurra. Oppure si sospende ad una pipetta una goccia di soluzione di nitroprussiato sodico e piperidina, e la si espone ai vapori che vanno formandosi nella reazione: in presenza di aldeide acetica la goccia sospesa alla pipetta si colora in azzurro, e la colorazione si rende meglio manifesta se dopo un certo tempo si fa assorbire la goccia da carta bibula bianca.

Se il distillato non conteneva che alcool etilico si può dedurne la quantità presente dalla densità del distillato, servendosi delle solite tabelle per la determinazione del grado alcoolico. La quantità di alcool indicata nelle tabelle corrisponde al contenuto in alcool di 100 gr. di vernice.

3) *Acetone ed omologhi.* – Per ricercare l'acetone ed omologhi si tratta una porzione del distillato con alcune gocce di soluzione diluita di nitroprussiato sodico e poi si alcalinizza con idrato potassico: in presenza di acetoni appare una colorazione rossa, che acidificando poi con acido acetico passa al purpureo.

Per una ricerca più rigorosa dell'acetone, e per la sua determinazione, si seguono i metodi indicati a pag. 295.

Per la determinazione dell'acetone ed omologhi in presenza di alcool metilico si può anche seguire il metodo di Messinger descritto a pag. 97 del Vol. I).

B) Esame dei solventi insolubili in acqua. – Questi possono essere: il solfuro di carbonio, il cloroformio, il tetracloruro di carbonio, i cloroderivati dell'etano e dell'etilene, le cloridrine, l'alcool amilico, l'acetato di amile, l'etere solforico, il benzolo ed i suoi omologhi, l'essenza di trementina, l'olio di pino, gli olii minerali leggeri, gli olii di resina, di catrame, di schisto, di canfora.

Molti di questi solventi, come per es. il solfuro di carbonio, l'alcool amilico, l'acetato di amile, l'etere, il benzolo, ecc., possono facilmente identificarsi, tanto più se non sono mescolati con altri solventi, tenendo presente il loro odore caratteristico, il loro peso specifico, il loro punto di ebollizione, e facendo i saggi indicati nei rispettivi articoli (V. Cap. Prodotti Chimici nel Vol. I, e le Tab. XLIX e L, a pag. 608).

La presenza di cloroderivati potrà essere svelata mediante la reazione con l'ossido di rame. Si adatta all'estremità di un filo di platino un pezzetto di ossido di rame, lo si arroventa alla fiamma a gas non luminosa, poi lo si immerge nel solvente in esame e lo si riporta alla fiamma: in presenza di composti clorurati questa si tinge in verde. Si potrà

inoltre scoprire la presenza di cloroderivati facendo bollire un po' di solvente con soluzione alcoolica di potassa: si forma del cloruro potassico che si svela facilmente, con nitrato d'argento.

Per gli altri solventi, come ad es. l'essenza di trementina, l'olio di legno di pino, gli olii minerali leggeri, gli olii di resina, di catrame, di schisto, di canfora, ecc., oltre alla determinazione del peso specifico e del punto di ebollizione, si devono eseguire altre ricerche per meglio identificare il solvente stesso e per scoprire l'eventuale presenza di miscugli, come p. es. la determinazione del potere rotatorio, dell'indice di rifrazione, la solubilità in anilina, il comportamento con acido nitrico fumante, e le reazioni speciali degli olii di resina, dell'olio di pino, di schisto, di canfora.

I saggi e le determinazioni sopraindicate si eseguiscono come è indicato in appresso e dai loro risultati si deduce la natura del solvente confrontando le tabelle a pag. 608.

1. *Peso specifico.* – Si determina a 15° coi soliti areometri oppure con il picnometro, avendo l'avvertenza di filtrare il solvente per liberarlo dalle tracce di acqua che può contenere.

2. *Temperatura di ebollizione.* – Si distilla il solvente in un palloncino a distillazione frazionata e si osservano le temperature segnate dal termometro.

3. *Potere rotatorio.* – Si determina col polarimetro di Laurent (alla luce gialla) in tubo da 10 cm.

4. *Grado rifrattometrico.* – Questa determinazione, che serve specialmente ad identificare l'essenza di trementina ed a scoprire l'eventuale aggiunta di oli minerali, si fa a 15° col burrorifrattometro di Zeiss (V. pag. 375).

Le essenze di trementina hanno un grado rifrattometrico oscillante da un minimo di 66° ad un massimo di 73° (in generale 68-72°). Gli olii leggeri di petrolio invece hanno un grado rifrattometrico assai piccolo, fra 0-20° (in generale fra 10-15). Se quindi il solvente in esame presenta un grado rifrattometrico inferiore a 66° si ha un buon indizio per affermare la presenza di olii minerali leggeri. È però da notarsi che le indicazioni rifrattometriche non hanno valore se non quando si tratti esclusivamente di miscugli di olii minerali e di essenza di trementina, perchè la presenza di altri solventi (il benzolo p. es.) può condurre a giudizi errati. Infatti il benzolo ha un grado rifrattometrico superiore a 100° (1).

---

(1) Volendo conoscere un grado rifrattometrico superiore a 100°, si diluisce convenientemente il liquido in esame con olio minerale leggero di grado rifrattometrico noto, tenendo conto della quantità d'olio minerale aggiunto e del suo grado rifrattometrico.

Tabella XLIX.

Densità e temp. di eboll. di alcuni solventi per vernici.

SOLVENTE	Peso specifico a 15°	Temperatura di ebollizione	SOLVENTE	Peso specifico a 15°	Temperatura di ebollizione
Alcool metilico. .	0.790–0.796	64°–67°	Tetracloruro di carbonio . . .	1.600	76°–77°
» etilico . .	0.7942	78°–80°	Tetracloroetano .	1.600	147°
» amilico . .	0.814–0.816	129°–132	Pentaloroetano .	1.700	159°
Etere solforico . .	0.720–0.722	35°–36°	Dicloroetilene . .	1.25	55°
Acetone	0.7966	55°–56°	Percloroetilene. .	1.62	121°
Olio di acetone. .	0.828–0.842	75°–110°	Dicloridrina. . .	1.38	174°
Acetato di amile .	0.875	138°–139°	Epicloridrina . .	1.20	116°–118°
Solfuro di carbonio	1.272	46°–47°			
Cloroformio . . .	1.49	61°–62°			

Tabella L.

Caratteri di alcuni solventi per vernici.

	Peso specifico a 15°	Temperatura di ebollizione	Potere rotatorio in tubo da 10 cm.	Grado rifrattometrico al burrorifrattometro di Zeiss	Solubilità in anilina	Comportamento con acido nitrico fumante
Essenza di trementina	0.855-0.880	155°–175° (l'80% deve distillare sotto 163°)	attiva (da — 40 a + 77)	66–73	completa (intorbida a 14°–22°)	completamente attaccata
Olio di legno di pino	0.862-0.872	155°–180° (la massima parte tra 165°–175°)	attivo (da + 14 a + 22)	77–78	completa	completamente attaccato
Olii minerali leggeri	0.750-0.820	120°–200°	inattivi	0–20	incompleta (intorbida a 55°–70°)	inattaccati
Olii di catrame »	0.860-0.900	80°–145°	inattivi	oltre 100	completa	attaccati con formazione di nitroderivati.
Olii di resina »	0.850-0.950	120°–200°	attivo	variabile	completa	quasi completamente attaccato
Olio di canfora . .	0.870-0.940	170°–180°	attivo	61–76	completa	completamente attaccato
Olio di schisto . .	0.720-0.800	120°–200°	inattivo	0–30	incompleta (intorbida intorno a 50°)	parzialmente attaccato

5. *Solubilità in anilina.* – Anche questo saggio serve a svelare la presenza di olii minerali e si fa colle norme indicate a pag. 588, cioè si mescolano 5 cm.^{3} di solvente con 5 cm.^{3} di anilina pura, vi si immerge un termometro, si agita e si riscalda fino ad ottenere una soluzione limpida ed omogenea; si lascia poi raffreddare in riposo, e si nota la temperatura alla quale la soluzione incomincia a intorbidarsi (temp. di intorbidamento).

6. *Comportamento con acido nitrico fumante.* – È il saggio più sicuro per scoprire la presenza di olii minerali, e serve anche a svelare la presenza di benzolo ed omologhi. Si fa seguendo le norme indicate a pag. 587. Se il solvente conteneva olii minerali, questi, rimanendo inattaccati, si raccolgono alla superficie del liquido acido, e travasato il tutto nel palloncino a collo graduato si può determinarne la quantità.

Se sono presenti invece benzolo ed omologhi, vengono trasformati dall'acido nitrico fumante in nitroderivati che, diluendo con acqua, vanno a raccogliersi al fondo del recipiente. Si potrà accertare che trattasi realmente di nitroderivati aromatici al loro odore caratteristico e mettendo in evidenza la formazione di anilina con la colorazione violetta che avviene aggiungendo una soluzione di ipoclorito di calce.

Se insieme agli olii di catrame si trovano piccole quantità di olii minerali, può accadere che questi, disciogliendosi nei nitroderivati aromatici, vadano al fondo del recipiente insieme ai nitrobenzoli ed omologhi. In tal caso si raccoglie lo strato separatosi e lo si sottopone a distillazione in un piccolo palloncino, raccogliendo solo le prime porzioni di distillato che conterranno la massima parte degli olii minerali leggeri. Si tratta il distillato con acido cloridrico e zinco (raffreddando alquanto) per ridurre i nitrocomposti, indi si diluisce con acqua: le aniline formatesi, allo stato di cloridrati, si sciolgono nell'acqua e gli olii minerali si separano sotto forma di goccioline leggere poco colorate.

7. *Ricerca degli olii di resina.* – Si fa coi metodi indicati a pag. 588.

8. *Ricerca dell'olio di pino.* – La presenza dell'olio di pino può svelarsi dalla sua temperatura di ebollizione (vedi tab. a pag. 608) e facendo le reazioni indicate a pag. 588.

9. *Ricerca degli olii di schisto.* – L'identificazione degli olii di schisto non è sempre facile. Per la loro densità, per il loro grado rifrattometrico, per la loro insolubilità in anilina si avvicinano molto agli olii minerali, ne differiscono però per l'odore speciale, perchè imbruniscono all'aria e perchè vengono parzialmente attaccati dall'acido nitrico fumante.

10. *Ricerca dell'olio di canfora.* – Si fa con le reazioni indicate a pag. 590.

2. Esame del residuo. – Dall'aspetto che presenta il residuo ottenuto nella distillazione in corrente di vapore, si può facilmente stabilire se si è in presenza di vernici volatili oppure di vernici grasse. Le vernici volatili lasciano un residuo resinoso, compatto e fragile, oppure una pellicola sottile di derivati della cellulosa; le vernici grasse invece lasciano un residuo più o meno denso, di aspetto oleoso, e con l'odore caratteristico degli olii seccativi.

I saggi da eseguirsi nell'un caso e nell'altro sono i seguenti.

A Per le vernici volatili. – Per questo genere di vernici si possono fare le ricerche qui sotto indicate.

1. *Ceneri.* – Si pesano in una capsula di porcellana tarata 10-15 gr. di campione, si evapora il solvente, indi con precauzione si carbonizza il residuo e si riscalda per un po' di tempo in muffola al rossoscuro. Dopo raffreddamento in essiccatore si pesa. Dalla quantità di ceneri pesata si constata se erano presenti nella vernice sostanze minerali.

Sulle ceneri si compie poi l'analisi qualitativa: la presenza di piombo, manganese, calcio, cobalto, può indicare che la vernice conteneva resinati, la presenza di carbonato sodico in quantità notevole sarà indizio che la vernice conteneva saponi e la presenza di acido borico o borati che essa conteneva gomma lacca solubilizzata con tali sostanze.

2. *Identificazione delle resine.* – L'identificazione delle resine non è cosa molto facile, perchè spesso nella stessa vernice si mescolano vari tipi di resine, e perchè in generale le resine per vernici vengono sottoposte a trattamenti speciali, atti a favorire la loro solubilizzazione, ma che, come già si è accennato, alterano le loro proprietà fisiche e chimiche.

In casi non molto complessi si può avere qualche indizio sulla natura delle resine evaporando il solvente e facendo sul residuo le reazioni specifiche delle singole resine, osservando il loro comportamento di fronte ai solventi, determinando le costanti e specialmente il numero di acidità e saponificazione ed il numero di iodio. Sullo stesso residuo si ricercano inoltre le più comuni sostanze che possono entrare nella composizione delle vernici, come per es. catrame, asfalto, gomma elastica, nitro ed acetilcellulosa.

3. *Ricerca della nitrocellulosa.* – Si tratta in una capsula bene asciutta, un po' del residuo ottenuto nell'evaporazione del solvente (vedi sopra) con acido solforico concentrato contenente in soluzione un po' di difenilammina. In presenza di nitrocellulosa si osserva l'intensa colorazione azzurra dovuta all'acido nitrico ed ai nitroderivati. È a notarsi però che talora le nitrocellulose vengono parzialmente denitrate, cosicchè dànno solo debolmente la reazione con la difenilam-

mina. In questi casi è consigliabile di eseguire anche il saggio indicato più avanti al n. 4-b.

4. *Ricerca dell'acetilcellulosa. a*) Si tratta un poco del residuo ottenuto nell'evaporazione del solvente (vedi sopra) con acido solforico concentrato e si riscalda leggermente. In presenza di acetilcellulosa si avvertirà l'odore caratteristico dell'acido acetico, ed aggiungendo un po' di alcool, l'odore gradevole di etere etialcetico.

b) Si fa bollire un po' del residuo con acido cloridrico di D.=1.1, si neutralizza e nella soluzione si ricercano gli zuccheri col liquido di Fehling. In presenza di cellulosa si avrà la riduzione del reattivo cuprico dovuta a zuccheri riducenti formatisi dalla cellulosa.

5. *Ricerca della gomma elastica, del catrame, asfalto, ecc.* – La presenza di queste sostanze si svela dal colore (catrame, asfalto) e all'odore caratteristico che mandano quando vengono bruciate.

B) Per le vernici grasse. – Le ricerche più importanti da eseguirsi su queste vernici sono quelle atte a svelare la presenza di resinati, di resine, delle sostanze coloranti minerali e riempitive o addensanti, ed a stabilire i caratteri dell'olio seccativo.

Il procedimento da seguirsi è il seguente:

1. *In assenza di sostanze minerali.* – Si raccoglie sopra un filtro bagnato con acqua il residuo ottenuto nella distillazione della vernice col vapore d'acqua, e quando tutta l'acqua è scolata, si versa il residuo oleoso sopra un doppio filtro asciutto, e si filtra in stufa alla temperatura di 50-60°, raccogliendo il filtrato in recipiente asciutto. Sul filtrato si fanno i seguenti saggi:

a) *Ricerca dei seccativi.* – Si incenerisce una certa quantità dell'olio filtrato e si compie l'analisi delle ceneri. In queste si ricercherà il piombo, il manganese, il calcio, il cobalto, che potranno provenire da oleati e da resinati.

b) *Ricerca della resina.* – Si sbatte l'olio in esame con un volume eguale di alcool di 70-80°, si filtra il liquido alcoolico, si evapora e sul residuo si fa la reazione della resina con anidride acetica ed acido solforico (V. Colofonia. pag. 593).

Gli olii resi essiccativi con resinati contengono una piccola quantità di resina dovuta al seccativo. L'aggiunta di resina potrà ammettersi solo quando l'estratto alcoolico sia abbondante, ed il numero di acidità dell'olio filtrato sia elevato (almeno superiore a 10-12).

c) *Caratteri dell'olio.* – Per stabilire infine i caratteri dell'olio seccativo si fanno sul residuo oleoso, i saggi indicati per l'olio di lino cotto (V. pag. 491).

2. *In presenza di sostanze minerali.* – Si agita il campione per renderlo per quanto è possibile omogeneo, e se ne pesano in un matrac-

cino conico 50 gr. circa. Si aggiungono 50-60 cm.^{3} di benzolo e si fa bollire con refrigerante a ricadere per qualche tempo. Dopo raffreddamento si filtra e si ripete per due o tre volte il trattamento con benzolo fino ad esaurimento. Sul filtro rimangono i colori minerali e le altre sostanze minerali aggiunte per dare corpo o proprietà speciali alla vernice, che si analizzano a parte coi soliti sistemi. Nella soluzione benzolica sono passati: l'olio seccativo, le resine e i resinati, che dopo evaporazione del solvente, si analizzano secondo I.

Per la ricerca ed eventualmente la determinazione del rame, del mercurio, dell'arsenico nelle *Vernici sottomarine*, si diluisce gr. 50 di vernice con molto etere, in un imbuto a rubinetto, vi si aggiunge dell'acido cloridrico diluito e si sbatte a più riprese. Dopo conveniente riposo si estrae il liquido acquoso insieme al deposito solido eventualmente formato, raccogliendolo in una capsula; si concentra a bagno maria e sul residuo si ricercano, o si dosano, i metalli suricordati e l'arsenico.

Capitolo XIII.

GOMMA ELASTICA E GUTTAPERCA

La *Gomma elastica* (*Caoutchouc, Caucciù*), è ottenuta dalla coagulazione del latice di numerose piante appartenenti a diverse famiglie, e principalmente alle euforbiacee, artocarpee, apocinee. Qualunque sia la sua origine, la provenienza e il modo di preparazione, il suo valore dipende essenzialmente dal contenuto in idrocarburi (*Gomma pura*) e dalle sostanze che li accompagnano (materie resinose, impurezze diverse).

Oltre che allo stato *greggio*, la gomma elastica viene in commercio anche *depurata*; ma l'una e l'altra non si usano generalmente tali e quali nella fabbricazione degli oggetti, che invece sono di solito formati di *G. elastica vulcanizzata*, alla quale cioè è stato con opportuni processi incorporato dello zolfo, che le impartisce particolari proprietà.

Molto spesso poi gli oggetti di g. elastica contengono, mescolate a questa, sostanze diverse, che vi si aggiungono, sia per darle speciali caratteri, sia per sofisticarla.

Con l'aggiunta di una forte quantità di zolfo e di altre sostanze, specialmente minerali, in adatte condizioni, si ottiene dalla gomma l'*Ebanite*, dotata di proprietà assai diverse dal caucciù ordinario.

Negli ultimi anni ha trovato applicazione nella pratica industriale la *Gomma elastica sintetica*, finora però in modo assai limitato e di solito in miscela con quella naturale o con altre materie. Con essa non vanno confusi i *Surrogati* (principalmente i *Factis*), che da molto tempo si adoperano comunemente, da soli o più spesso mescolati alla g. elastica.

Simile alla g. elastica è la *Guttaperca*, che si ricava dal latice di alcune sapotacee.

Qui di seguito sono esposti i principali saggi e le determinazioni da eseguirsi su questi prodotti e sugli oggetti con essi fabbricati.

GOMMA ELASTICA GREGGIA E DEPURATA

La g. elastica greggia si presenta in masse o in pani, di forma e dimensioni diverse a seconda della qualità e provenienza, che spesso in sezione si presentano stratificati, e non di rado mostrano impurezze o corpi estranei occlusi; ha colore variabile dal giallastro al bruno, odore empireumatico più o meno marcato, D.=0.91-0.97; è molto elastica, ma perde la sua elasticità raffreddandola a 0° o riscaldandola a 60°; verso 100° comincia a rammollirsi, e fonde verso 180° in un liquido nerastro che col raffreddamento diviene pastoso ma difficilmente e solo dopo molto tempo ritorna solido.

La g. elastica è insolubile nell'acqua, nell'alcool, nell'acetone. Nell'etere, nella benzina, nel benzolo, nel solfuro di carbonio, nell'essenza di trementina, in alcuni olii eterei si rigonfia e a poco a poco vi si scioglie più o meno completamente.

La g. elastica depurata si presenta in fasce rugose e bucherellate, ovvero in blocchi, o infine in lamine o foglie, e differisce da quella greggia per essere più compatta ed omogenea, e per non contenere occlusioni di materie estranee.

Per l'analisi della g. elastica greggia o depurata si preleva il campione tagliando delle striscie dalle diverse parti della massa, ritagliandole in piccoli pezzi e mescolandole; si deve sopratutto evitare di adoperare per l'analisi la parte esterna della massa, la cui composizione è spesso alquanto diversa da quella della parte interna.

Le principali ricerche e determinazioni da farsi sulla gomma greggia o depurata sono le seguenti.

1. Determinazione dell'umidità. – Il metodo più esatto per tale determlnazione consiste nel seccare circa 1 gr. del campione, tagliato in minuti frammenti ed esattamente pesato, a temperatura ordinaria nel vuoto su acido solforico, fino a costanza di peso, ciò che richiede di solito alcuni giorni; l'intervallo fra le due ultime pesate concordanti deve essere di almeno 24 ore.

Più rapida, ma meno esatta per le alterazioni che i costituenti del caucciù possono subire col calore e col contatto dell'aria, è la determinazione dell'umidità con l'essiccamento in stufa a 60°, che richiede di solito circa 10 ore. Altri infine consigliano l'essiccamento in stufa a 105-110°, in corrente di anidride carbonica, per 4 ore.

2. Determinazione delle ceneri. – Si incenerisce cautamente, in un crogiuolo circa 1 gr. di sostanza (può servire la stessa su cui fu determinata l'umidità), avendo cura di riscaldarla da principio su piccola fiamma per volatilizzare la maggior parte delle sostanze organiche.

3. Determinazione delle sostanze resinose. – Circa 5 gr. di sostanza (ridotta in minuti frammenti), esattamente pesati, si seccano nel vuoto (1), indi si estraggono in un apparecchio a spostamento con circa 150 cm.^{3} di acetone; l'estrazione si compie di solito in non più di 10 ore, ma in alcuni casi può richiedere anche un tempo molto maggiore. Per evitare che le particelle di caucciù si attacchino fra loro durante l'estrazione, è consigliato di distenderle fra due veli di garza, indi arrotolare questi e introdurre il rotolo nel ditale di carta. Dalla soluzione ottenuta si distilla poi la maggior parte del solvente, e il residuo si secca a 80° fino a peso costante; esso rappresenta, con sufficiente approssimazione, le resine contenute nella sostanza adoperata (2).

4. Determinazione della gomma pura. – Fra i molti metodi che sono stati proposti si devono notare i seguenti.

a) Metodo di Spence. – La gomma dalla quale è stata estratta la resina con l'acetone (vedi n. 3) viene seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante. Se ne pesano poi esattamente circa gr. 1.5, e si trattano a freddo con circa 100 cm.^{3} di benzolo, agitando spesso e vivamente fino a soluzione, il che richiede di solito alcune ore, talora però anche qualche giorno; si porta la soluzione in un recipiente graduato al volume di 200 cm.^{3} con benzolo, si mescola bene e si filtra. Si adopera a tal uopo un imbuto in cui si è introdotto un batuffolo di lana di vetro, e che è stato insieme con questa seccato a 65° e tarato; prima di filtrare si umetta la lana di vetro con benzolo, e durante la filtrazione si tiene l'imbuto coperto con un vetro d'orologio.

Si raccoglie una parte aliquota del filtrato (100 cm.^{3}, ovvero meno se la filtrazione è molto lenta), in un matraccio conico tarato, si distilla la maggior parte del benzolo, si evapora il resto su bagno maria e si secca nel vuoto su acido solforico: il residuo pesato rappresenta la *gomma pura solubile,* che si riporta col calcolo a percento della sostanza primitiva.

Dopo avere raccolto la parte del filtrato sopra indicata, si diluisce il rimanente, rimasto nel palloncino di 200 cm.^{3}, con benzolo, quanto occorre per renderne facile la filtrazione, e si continua a filtrare per lo stesso imbuto; la parte insolubile che si trova nel palloncino viene portata anch'essa sull'imbuto; indi si lava il tutto sul filtro con benzolo, poi con alcool, si secca a 65°, si lascia raffreddare nel vuoto su acido sol-

(1) L'essiccamento a caldo può portare in alcuni casi notevoli errori in più nella percentuale delle resine.

(2) Secondo C. Korneck, un metodo più esatto sarebbe basato sulla proprietà che hanno le resine di formare degli ozonidi completamente insolubili in tetracloruro di carbonio, mentre gli ozonidi del caucciù vi sono invece solubili. C. D. Harries: *Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen kautschukarten*, Berlin, 1919.

forico e si pesa; il suo peso, dedotta la tara del filtro, riferito anch'esso a percento della sostanza primitiva, rappresenta la *gomma insolubile* più le eventuali *impurezze insolubili* (1).

b) METODO DI HARRIES-FENDLER. – Dopo avere tolta dalla gomma la resina con l'acetone (vedi n. 3), se ne pesa esattamente circa 1 gr.; si scioglie in 75 cm.^{3} di benzolo a freddo, in un bicchiere tarato, e si satura di vapori nitrosi. Questi si ottengono trattando in un pallone l'amido o l'anidride arseniosa con acido nitrico di densità 1.3, riscaldando cautamente; il pallone si chiude, appena lo sviluppo gassoso è divenuto regolare, con un tappo di sughero a due fori, per uno dei quali passa un imbuto a rubinetto, per l'altro il tubo di sviluppo, che comunica colla parte inferiore di una torre ad anidride fosforica, la cui parte superiore comunica con un tubo piuttosto largo, tarato insieme al bicchiere. I vapori nitrosi si fanno passare nella soluzione della gomma per circa 2 ore, aggiungendo di tempo in tempo benzolo per sostituire quello evaporato; in tal modo precipita la gomma sotto forma di *nitrosito*.

Si lascia poi in riposo per un'ora, si decanta il liquido sopra un filtro, si lava il bicchiere e il filtro con etere di petrolio; si riportano nel bicchiere le particelle di nitrosito cadute sul filtro, e si pone il bicchiere col tubo in un essiccatore a vuoto, tenendovelo fino a peso costante; si ha così il peso del nitrosito greggio. Si tratta poi il nitrosito con 50 cm.^{3} di acetone, scaldando a bagno-maria; si filtra su filtro tarato, si lava il residuo con acetone, si secca e si pesa il bicchiere col tubo e col filtro: il peso del residuo insolubile in acetone, così ottenuto, si sottrae dal peso del nitrosito greggio, e si ha il nitrosito puro, da cui si calcola la *gomma pura* ritenendo che 1 gr. di questa corrisponda a gr. 2.125 di nitrosito. Il risultato poi si riporta a percento della sostanza primitiva.

5. Determinazione delle sostanze azotate. – Si eseguisce col metodo Kjeldahl (V. Concimi, vol. I, pag. 224), adoperando 2 gr. di sostanza. Dall'azoto trovato si calcolano le sostanze proteiche, moltiplicandolo per 6,25.

***

La composizione della ***Gomma elastica*** *greggia* varia assai a seconda dell'origine botanica, della provenienza, del modo di raccolta e di preparazione; e può presentare, anche nella medesima qualità, oscillazioni notevoli dipendenti da svariate circostanze.

La gomma greggia può contenere quantità di *acqua* assai diverse; di solito le qualità commerciali contengono da 1 a 8% circa di umidità, ma talora la quantità è molto maggiore, e può in qualche caso di qualità scadentissime arrivare al 40%.

(1) Meglio riesce la separazione delle sostanze insolubili dalla soluzione benzolica, mediante centrifugazione (con 1000-1500 giri al minuto): la parte insolubile aderisce di solito al vetro in modo tale, che si può senz'altro versare il liquido, e seccare e pesare il recipiente con le sostanze insolubili.

Le *materie minerali*, quando la gomma non sia frammista a sabbia, argilla, ecc. per effetto di cattiva preparazione o per frode, sono presenti in piccola quantità; le migliori qualità (Parà) lasciano appena 0.3–0.8% di ceneri, le altre qualità usuali (Cearà, Mangabeira, Negrohead, gomme africane e asiatiche indigene) ne lasciano di solito da 1 a 5%.

Sulla bontà di una gomma influisce particolarmente il suo contenuto in *sostanze resinose*, perchè essa è tanto migliore quanto più è povera di resine. La percentuale di queste nelle gomme greggie è variabilissima; essa oscilla da 1 a 40% e in alcuni tipi scadentissimi può anche superare questo limite. Le migliori qualità americane (Parà, buone Cearà) contengono da 1 a 3% di resina; le qualità americane più correnti (Mangabeira, caucho, ecc.) ne contengono di solito in maggior quantità, talora fino a 12%; il guayule del Messico, qualità assai scadente, 20–25%. Le buone qualità africane contengono quantità di resina variabili da 2 a 12%, ma le qualità inferiori possono contenerne da 20 a 40% e più.

Le gomme asiatiche indigene di buona qualità (Borneo, Assam, Manaos, ecc.) contengono di solito 5–15% di resina, ma quelli più scadenti possono contenerne molto di più. Invece le gomme asiatiche di piantagione (parà del Ceylan e di Malacca) contengono soltanto 1–4% di resina.

Il contenuto in *sostanze azotate* nelle migliori qualità non supera 2–3%; nelle qualità correnti può variare da 4 a 15% circa.

Il componente essenziale e più importante per le proprietà del prodotto è la *gomma pura* (solubile), la cui percentuale varia in modo inverso alle impurezze sopra citate: così le migliori qualità americane ne contengono intorno a 90% (insieme a una certa quantità di gomma insolubile), le altre qualità dell'America meridionale da 70 a 90%; il guayule 75% circa; le qualità africane e asiatiche indigene correnti 60–85; la gomma di piantagione di solito 90–95% e più.

Nella *Gomma elastica depurata* sono tolte in gran parte le materie estranee e le sostanze minerali, inoltre con l'essiccamento essa è privata di quasi tutta l'umidità. La perdita al lavaggio, cioè la diminuzione di peso che subisce la gomma elastica greggia in seguito alla depurazione, dipende dalla sua composizione e specialmente dal contenuto in materie estranee e in umidità: essa per le migliori qualità è di appena 10% o meno (2–5% per certe gomme di piantagione), per la qualità buone (parà) va da 10 a 20%, per le correnti può arrivare al 40% e oltre.

FACTIS

Con tal nome si designano alcuni surrogati della gomma elastica preparati con olii grassi (di lino, di cotone, di colza, di camelina, di mais, di soia, di arachide, di ricino ed altri, ed anche olii ossidati) e zolfo o cloruro di zolfo. I *Factis bruni* sono preparati riscaldando gli olii con lo zolfo ed hanno, di solito, l'aspetto di masse brune, compatte, alquanto elastiche. I *Factis bianchi* sono preparati riscaldando gli olii col cloruro di zolfo e si presentano in masse bianco-giallognole, leggere, compatte od anche spugnose, elastiche. Gli uni e gli altri sono insolubili nell'acqua e negli acidi diluiti, quasi insolubili nell'alcool e nell'acetone; si sciolgono nell'etere, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio, ma lentamente; saponificano completamente con la potassa alcoolica.

È da avvertire che spesso i factis vengono in commercio mescolati a materie estranee svariate, come sostanze minerali, olii minerali, va-

selina o paraffina, resine ed olii di resina, bitumi, catrami ecc. Talora poi i factis bianchi vengono coloriti artificialmente con colori organici artificiali solubili nei grassi.

L'analisi di questi prodotti comprende le determinazioni seguenti:

1. Determinazione dell'umidità. – Circa 5 gr. di sostanza si seccano a 100-105° sino a peso costante.

2. Determinazione delle ceneri. – Circa 5 gr. di sostanza si calcinano in capsula di porcellaa e si pesa il residuo.

3. Determinazione dello zolfo totale. – 1-2 gr. di sostanza si introducono, a piccole porzioni, in una capsula di porcellana contenente 20 cm.^{3} di acido nitrico concentrato; dopo circa un'ora si porta la capsula sopra un bagno maria che si scalda a poco a poco; si evapora fino a consistenza siropposa, si aggiunge qualche centimetro cubo di acido nitrico fumante e si evapora di nuovo. Al residuo si aggiunge un pezzetto di potassa caustica e alcuni grammi di nitro, si scalda a poco a poco cautamente fino a fusione, e dopo raffreddamento si scioglie in acqua, si acidifica con acido cloridrico, e si precipita l'acido solforico allo stato di solfato di bario, che si pesa, calcolandone poi lo zolfo.

4. Determinazione dello zolfo negli acidi grassi. – 10 gr. di sostanza si saponificano con potassa alcoolica, si decompone il sapone con un acido, e in una parte aliquota degli acidi grassi separatisi si determina lo zolfo fondendoli con potassa caustica e nitro, sciogliendo in acqua, acidificando con acido cloridrico, e precipitando l'acido solforico allo stato di solfato di bario.

Per differenza poi fra lo zolfo totale e quello degli acidi grassi, si ha lo zolfo libero.

5. Determinazione del cloro. – 2-3 gr. di sostanza si scaldano con acido nitrico concentrato e qualche cristallino di nitrato di argento, in tubo chiuso; poi si raccoglie il cloruro di argento formatosi. La stessa determinazione si fa anche sugli acidi grassi.

6. Determinazione delle sostanze solubili in acetone. – 3-5 gr. di sostanza esattamente pesati e finemente divisi si estraggono con acetone, per 4 ore, in un apparecchio a spostamento; si distilla la maggior parte del solvente, e si secca e si pesa il residuo. Questo comprende principalmente lo zolfo libero, gli olii grassi non combinati con lo zolfo, ed eventualmente gli olii minerali e di resina.

Nell'estratto acetonico si può fare la determinazione diretta dello zolfo (zolfo libero), ed eventualmente quella delle sostanze grasse e delle sostanze insaponificabili. Talora si determina lo zolfo anche nel residuo insolubile in acetone; si ha così lo zolfo combinato, che corrisponde all'incirca a quello determinato negli acidi grassi (vedi n. 4).

7. Determinazione delle sostanze insaponificabili. – Queste si determinano coi metodi già indicati per tale determinazione nei grassi (V. Cap. Sostanze grasse, pag. 420).

8. Altre determinazioni. – Comprendono il numero di saponificazione, il numero di iodio e il numero di acetile, e si eseguiscono coi soliti metodi (V. pag. 402, 406, 407). A proposito del numero di iodio, devesi avvertire, però, che essendo i factis lentamente solubili nel cloroformio, bisogna lasciarli in contatto con questo solvente almeno 12 ore, agitando spesso, prima di aggiungere la soluzione di iodio; inoltre, poichè il factis trattiene tenacemente lo iodio, nella titolazione finale bisogna agitare a lungo e vivamente.

***

I *Factis bianchi* contengono, generalmente, 6-9% di *zolfo* e una quantità circa uguale di *cloro;* i *Factis bruni* contengono di solito 15–18% di *zolfo,* ma talora anche molto meno, in qualche caso soltanto 3-6%. Lo zolfo libero deve essere in piccola quantità, e in generale non oltrepassa 1%.

Le *ceneri,* nei buoni factis non mescolati a sostanze minerali, non superano il 3%.

Il *numero di iodio* dei factis è sempre molto inferiore a quello degli olii da cui sono ottenuti; il numero di iodio degli acidi grassi è circa triplo del numero di iodio del prodotto tal quale.

Il *numero di saponificazione* dei factis è di solito molto più elevato di quello degli olii adoperati per prepararli.

In quanto alle miscele di factis con altre sostanze, come olii minerali, non si deve in via generale considerarle come sofisticazioni, potendo esse servire utilmente in determinati casi, quando se ne conosca esattamente la composizione; e per analogo motivo non si può stabilire un limite per la quantità delle sostanze aggiunte.

GOMMA ELASTICA VULCANIZZATA E MANIFATTURATA

La vulcanizzazione della gomma elastica si fa trattandola con cloruro di zolfo o scaldandola con zolfo. Però gli oggetti non sono, nella maggior parte dei casi, fabbricati di pura gomma vulcanizzata, ma constano di miscele di essa con svariate altre sostanze, sia organiche come inorganiche. Tra le sostanze organiche possono trovarsi specialmente i factis bianchi o bruni, ed inoltre olii grassi, olii ossidati, cere, olii minerali, paraffina o ceresina, resine ed olii di resina, bitumi, catrami e peci, amidi o fecole, colori organici artificiali. Tra le sostanze inorganiche sono numerosissime quelle che possono trovarsi nella gomma elastica, come carica, o per colorarla; per es. talco, caolino, amianto, creta, gesso, calce, pomice, vetro, silice, argilla, grafite, solfuro d'antimonio, cinabro, minio, litargirio, biacca, bianco di zinco, litopono, solfato di bario, ecc.

Data la composizione così varia e complessa delle gomme manifatturate, non è sempre facile l'analisi completa di esse e la determinazione esatta dei singoli componenti; i metodi analitici da seguirsi possono variare a seconda del genere di prodotti che si devono esaminare.

I saggi e le determinazioni che più comunemente si fanno sono qui appresso indicati. È da permettere che in ogni caso il campione per l'analisi deve essere prelevato in modo da rappresentare per quanto è possibile la composizione media dell'oggetto, e deve essere suddiviso in minuti frammenti.

1. Determinazione dell'umidità. – Circa 1 gr. del campione si secca a temperatura non superiore a 100°, preferibilmente in corrente di anidride carbonica.

2. Determinazione delle ceneri. – Circa 1 gr. di sostanza si incenerisce in capsula di porcellana, usando in principio una piccola fiamma, in modo da volatilizzare quasi tutte le sostanze organiche senza bruciarle. Si alza poi la fiamma gradatamente, evitando di arroventare troppo il residuo. Tuttavia, anche operando con queste cautele, la quantità di ceneri trovata non rappresenta che approssimativamente la quantità delle sostanze minerali aggiunte, a causa delle alterazioni che alcune di queste subiscono col calore. Delle ceneri si fa poi l'analisi qualitativa.

3. Determinazione dello zolfo totale. – Questo si determina come si è già indicato pei factis (V. questi, n. 3).

4. Determinazione del cloro. – Si fonde 1 gr. di sostanza con nitro e carbonato sodico; si scioglie la massa fusa in acqua, si acidifica con acido nitrico, e nella soluzione ottenuta si determina il cloro per pesata allo stato di cloruro d'argento o volumetricamente col metodo di Volhard.

5. Determinazione dell'antimonio e del mercurio. – Questi si possono trovare, specialmente il primo, nelle gomme manifatturate, allo stato di solfuri. Per determinarli, s'introducono in un pallone di circa 150 cm.^{3}, gr. 0.5 di sostanza e gr. 10 di persolfato ammonico, e si aggiungono 10 cm.^{3} di acido nitrico fumante; dopo alcuni minuti, avvenuta la reazione principale, si scalda cautamente su bagno di sabbia per completare la reazione, aggiungendo eventualmente ancora 2 o 3 gr. di persolfato per completare l'ossidazione; allorchè non si svolgono più vapori nitrosi si cessa il riscaldamento (l'intera ossidazione non richiede più di un'ora), e appena nella massa cominciano a formarsi dei cristalli, si aggiungono 10 cm.^{3} di acido cloridrico di D. = 1.124 e poi acqua calda; si filtra, si diluisce, e nella soluzione si precipitano con acido solfidrico gassoso l'antimonio e il mercurio come solfuri.

Per la pratica si hanno risultati sufficientemente approssimati pesando i solfuri, privati dell'eccesso di zolfo mediante successivi lavaggi con alcool, etere e solfuro di carbonio, e seccati; indi sciogliendo il sol-

furo d'antimonio con un polisolfuro alcalino, e pesando il solfuro mercurico dopo averlo ancora privato dell'eccesso di zolfo (1).

6. Determinazione delle sostanze solubili in acetone. – Si estraggono 2-3 gr. di sostanza in apparecchio a spostamento con 60-100 cm.^{3} di acetone, per 6-10 ore; si evapora l'estratto acetonico in una capsula di porcellana tarata, si secca a 80° e si pesa. Esso comprende lo zolfo libero, le resine (resina del caucciù e resine aggiunte, eccettuate alcune poche che sono insolubili in acetone), gli olii grassi e le cere, gli olii di resina, gli olii minerali e paraffine.

Nell'estratto acetonico si possono poi determinare lo zolfo (zolfo libero) e le sostanze saponificabili e insaponificabili, procedendo come segue. Si aggiungono all'estratto stesso 25 cm.^{3} di potassa alcoolica seminormale, portandolo in un palloncino, e si fa bollire per 4 ore con refrigerante a riflusso; indi si evapora l'alcool a bagno-maria, si aggiunge al residuo poca acqua ed etere, si scalda alquanto agitando, e si versa in un imbuto separatore. Si lava il palloncino a più riprese con acqua calda, che dopo raffreddamento si porta pure nel separatore, indi più volte con etere, che si versa nel separatore stesso; in modo da adoperare in tutto circa 100 cm^3 di acqua e 50 di etere. Si agita bene e si separano i due strati; si lava ancora il liquido acquoso con etere e quello etereo con acqua, unendo i lavaggi ai liquidi rispettivi.

Il liquido acquoso si evapora a secco, e nel residuo ottenuto si determina lo zolfo (*zolfo libero*), precipitandolo come solfato di bario dopo fusione con potassa caustica e nitro (V. Factis, n. 4).

Il liquido etereo si evapora, si secca a 100° il residuo e si pesa: esso rappresenta le *sostanze insaponificabili* (idrocarburi ecc.). Sottraendo dall'estratto acetonico totale le sostanze insaponificabili e lo zolfo libero, si hanno le *sostanze saponificabili* (grassi, resine).

7. Determinazione dei bitumi, catrame, pece. – Quando si sospetta la presenza di queste sostanze, si estrae il residuo insolubile in acetone (senza scacciarne l'acetone rimastovi, ed utilizzando lo stesso estrattore) con piridina (circa 60 cm.^{3}) che si porta all'ebollizione mediante un bagno d'olio scaldato verso 120°.

L'estrazione è terminata quando la carta contenente la sostanza, e che prima era divenuta bruna, è di nuovo scolorata; ciò che richiede 1-2 ore. Una estrazione troppo prolungata è da evitarsi, perchè in tal caso la piridina scioglierebbe una quantità sensibile di gomma. La soluzione piridica si evapora su bagno d'olio in una capsula di porcellana tarata; il residuo rappresenta il bitume, il catrame e la pece contenuti nella sostanza adoperata.

---

(1) Per determinazioni più esatte del solfuro di antimonio vedi: G. COLLIER, M. LEVIN, A. SCHERRER Dosage de l'antimoine dans le caoutchouc. *Le Caoutchouc et la Guttapercha*. S. N. 1904, pag. 1071.

8. Determinazione dei factis e degli olii ossidati. – La sostanza insolubile in acetone (od eventualmente, se è stato necessario il trattamento con piridina, il residuo insolubile in quest'ultima, lavato con acetone) viene seccata, pesata, e fatta bollire per 4 ore con 25 cm.^{3} di potassa alcoolica seminormale, in un palloncino sormontato da un refrigerante a riflusso. Se la quantità di factis presente è molto forte, è opportuno decantare il liquido alcalino e ripetere sul residuo il trattamento con altri 25 cm.^{3} di potassa alcoolica. Si diluisce alquanto con acqua, si filtra per un filtro tarato, e si lava il residuo insolubile con acqua bollente, raccogliendolo sul filtro, finchè l'acqua di lavaggio passi neutra. Si secca infine il residuo col filtro a 100°-105°, e si pesa: la diminuzione di peso rappresenta i factis, ed eventualmente gli olii ossidati presenti.

La soluzione alcalina filtrata può servire, occorrendo, a varie ricerche e determinazioni; particolarmente quelle dello zolfo (zolfo dei factis) e del cloro (dai factis bianchi). In una parte della soluzione stessa si possono separare gli acidi grassi per esaminarli.

È da avvertire che la percentuale di factis trovata col metodo sopra indicato non rappresenta la quantità di factis effettivamente aggiunta nella miscela, perchè una parte dei componenti dei factis del commercio è solubile in acetone: essa rappresenta soltanto la quantità degli olii solforati o solfoclorurati, che formano i componenti essenziali dei factis.

9. Determinazione della gomma pura e dello zolfo e cloro ad essa combinati. – Nel residuo della determinazione precedente, cioè nella parte insolubile nella potassa alcoolica, si possono determinare complessivamente la gomma pura e lo zolfo e il cloro combinati con essa, coi seguenti metodi.

a) Estrazione con solventi. – I solventi a tal uopo più indicati sono: il petrolio (frazione bollente fra 230°-260°), il nitrobenzolo (preferibilmente addizionato di un poco di cloroformio), e l'α-nitronaftalina. Coi primi due si estrae all'ebollizione; con l'α-nitronaftalina si fa digerire la sostanza a 180°, agitando spesso, per circa un'ora. Dopo raffreddamento si aggiunge un eccesso di etere o etere di petrolio se si è adoperato il petrolio od il nitrobenzolo, o di benzolo se si è usata la nitronaftalina; si lascia in riposo per 24 ore per far depositare bene le sostanze insolubili, e si filtra (1) per filtro tarato, o meglio con aspirazione in un crogiuolo di Gooch al cui fondo è adattato un doppio disco di carta da filtro; si lava sul filtro il residuo insolubile col medesimo solvente adoperato nella diluizione, si secca a 100-105° e si pesa. La differenza fra il peso prima del trattamento coi solventi e quello dopo il

(1) La separazione per filtrazione riesce talora alquanto difficile, specialmente in presenza di ossidi metallici, come quelli di piombo, di zinco, ecc.

trattamento stesso, indica le sostanze disciolte, cioè la gomma pura e lo zolfo e il cloro ad essa combinati. Nella soluzione, dopo eliminato il solvente, si può eventualmente dosare lo zolfo e il cloro.

b) METODO DI HARRIES-FENDLER. – Il residuo del trattamento con potassa alcoolica si tratta con benzolo, si lascia a sè finchè se ne imbeva rigonfiandosi, indi si procede come si è già indicato per la gomma elastica greggia (vedi questa, n. 4 *b*). Nel trattamento finale con acetone, questo scioglie, oltre al nitrosito puro, anche lo zolfo e il cloro combinati alla gomma.

10. Ricerca delle sostanze minerali ed altre sostanze inerti. – Il residuo della precedente determinazione, cioè la parte insolubile nei solventi della gomma (o la parte insolubile in acetone se si è seguito il metodo al nitrosito), può contenere le sostanze minerali, il carbone, e varie sostanze organiche inerti (amido e altri carboidrati, fibre tessili vegetali, ecc.). Alcune di queste sostanze, come le fibre, possono riconoscersi con un esame ad occhio o al microscopio; l'amido può essere asportato con acqua bollente e riconosciuto mediante l'iodio; le sostanze minerali (V. anche sopra, n. 2) possono identificarsi con le raezioni dell'analisi qualitativa (si ricerchino particolarmente il piombo, lo zinco, il bario, il calcio, l'alluminio, il magnesio, la silice).

11. Saggi tecnici. – Oltre all'analisi chimica, si fanno sulla gomma manifatturata anche dei saggi tecnici, che sono diversi a seconda degli usi cui gli oggetti devono servire, e che sono sommariamente i seguenti (1).

a) SAGGI CHIMICI. – Occorre talora piovare la resistenza della gomma elastica agli acidi, agli alcali, alle soluzioni saline (per es. all'acqua marina), al cloro, agli ossidanti; ovvero agli olii grassi o agli olii minerali. Tali prove si fanno sottoponendo il campione all'azione delle diverse sostanze sopra citate, nelle condizioni prescritte pei singoli casi, a temperatura determinata e per un tempo stabilito, e osservando poi le alterazioni eventualmente subite dal campione stesso.

b) PROVE FISICHE. – Per taluni oggetti occorre verificare l'impermeabilità all'acqua o ai gas, per altri il potere isolante per l'elettricità; in altri casi si deve stabilire il comportamento col calore all'aria (a 135° per 2 ore), il comportamento nel vapore acqueo soprariscaldato (di solito a 170° per 4 ore), la resistenza alla luce.

c) PROVE MECCANICHE. – Le principali sono quelle di elasticità, di resistenza alla trazione, alla compressione, all'urto, all'attrito, di flessibilità; per ciascuna si hanno appositi apparecchi e norme.

---

(1) Vedasi per maggiori dettagli: POST-NEUMANN, *Traité complet d'analyse chimique appl. aux essais industriels*, 2ª ed. franc. par CHENU et PELLET, vol. III (Paris, 1912); TASSILLY, *Caoutchouc et gutta-percha* (Paris, 1911); HINRICHSEN, u. MEMMLER, *Der Kautschuk und seine Prüfung* (Leipzig, 1910); HINRICHSEN, *Das Materialprüfungswesen* (Stuttgart, 1912).

***

La Gomma elastica vulcanizzata pura contiene quantità di zolfo molto variabili: di solito da 2 a 10%, talora però anche di più, fino a 16% e oltre.

Riguardo alla composizione chimica della *Gomma elastica manifatturata*, non si possono dare indicazioni e prescrizioni generali, perchè le diverse sostanze, organiche e minerali, che si possono mescolare alla gomma sono, a seconda del genere di oggetti e dell'uso a cui servono, ora da ammettersi ed ora da escludersi.

In generale, una *buona gomma elastica* deve essere omogenea, compatta, pieghevole, elastica; non deve presentare bollicine o soffiature; tagliata, deve presentare una sezione netta e lucente. Non deve alterarsi facilmente col tempo, e a tal uopo è importante che non contenga zolfo libero se non in minima quantità; anche l'aggiunta di factis, specialmente se non bene preparati, influisce sfavorevolmente sulla durata. In particolare poi, a gomma manifatturata deve presentare, sia per composizione come riguardo ai saggi tecnici, i requisiti che sono prescritti per ogni singolo caso.

EBANITE

L'analisi dell'ebanite è più difficile di quella della gomma vulcanizzata ordinaria, perchè essa è meno intaccata dai solventi. Per l'analisi, il campione dev'essesere finemente polverizzato. Le determinazioni dell'umidità, delle ceneri, dello zolfo, ecc. si fanno come nella gomma manifatturata; l'estrazione con acetone deve essere prolungata, talora fino a 1-2 giorni, per essere completa. Il residuo insolubile in acetone si estrae prima con epicloridrina per 3 ore, per asportare le resine insolubili o quasi insolubili in acetone (copale, mastice, ambra), poi con piridina come si è indicato a Gomma elastica vulcanizzata, indi si passa al trattamento con potassa alcoolica per sciogliere il factis bruno eventualmente presente. Il residuo di quest'ultimo trattamento comprende la gomma pura, lo zolfo ad essa legata e le materie minerali; in una parte di esso si determinano le ceneri e lo zolfo in esse contenuto, in un'altra parte lo zolfo totale, da cui sottraendo quello delle ceneri si ha lo zolfo di vulcanizzazione; la gomma pura si calcola per differenza.

Fra i saggi tecnici, sono importanti quelli relativi al potere isolante per l'elettricità.

GUTTAPERCA

La *Guttaperca* consta essenzialmente di idrocarburi solidi (*Gutta*) e di materie resinose (*Fluavile, Albana*), e può inoltre contenere impurezze diverse. Allo stato greggio si presenta in masse o in pani di varia forma e grandezza; il suo colore varia dal bianco sporco al bruno rossastro; ha odore leggero particolare, D. = 0.96-1; non è elastica, ma flessibile e plastica, e la sua plasticità aumenta riscaldandola verso i

60°-70°; fonde verso 120°, e a temperatura più elevata si decompone. È un ottimo isolante per l'elettricità.

La guttaperca è insolubile nell'acqua, solubile solo in piccola parte nell'alcool e nell'etere anidri; si scioglie nel benzolo, nel solfuro di carbonio, nel cloroformio, e meno facilmente nell'etere di petrolio.

Sulla guttaperca si fanno principalmente le determinazioni e i saggi seguenti.

1. Determinazione dell'umidità. – Si eseguisce come nella gomma elastica greggia.

2. Determinazione delle ceneri. – Si fa come nella gomma elastica greggia.

3. Determinazione delle impurezze insolubili. – Si scaldano 1-2 gr. di sostanza, previamente seccati, con circa 100 cm.^{3} di cloroformio, su bagno-maria, in un palloncino munito di refrigerante a riflusso; si filtra preferibilmente su un filtro a lana di vetro previamente tarato; si lava il residuo insolubile con cloroformio, si secca e si pesa.

4. Determinazione della gutta. – La soluzione in cloroformio, ottenuta nella determinazione precedente, si evapora fino al volume di circa 10-15 cm.^{3}, e si versa a poco a poco, agitando, entro un palloncino conico contenente 75 cm.^{3} di acetone bollente, lavando poi il recipiente che conteneva la soluzione con una piccola quantità di cloroformio, che si versa pure nell'acetone. Si fa bollire il tutto ancora per 10 minuti con refrigerante a riflusso, e in tal modo la gutta, che è precipitata, si raccoglie in una massa facilmente separabile dal liquido. Si decanta questo, si raccoglie il precipitato sopra un filtro tarato, si lava con acetone, si secca e si pesa.

5. Determinazione delle resine. – Dalla soluzione filtrata della determinazione precedente si distilla il solvente, si secca il residuo, costituito dalle resine, e si pesa.

6. Saggi tecnici. – A seconda dei casi possono farsi sulla guttaperca dei saggi tecnici, come si è già accennato per la gomma elastica manifatturata. I più importanti si riferiscono al suo potere isolante per l'elettricità.

***

La *Guttaperca* è tanto migliore quanto più è ricca di gutta e povera di resine. Le qualità più apprezzate (poco comuni in commercio) contengono meno di 10% di resine; le qualità buone ne contengono 10–20%; ma vi sono qualità scadenti molto più ricche di resine (in taluni casi fino a 70%). Le buone qualità contengono di solito soltanto piccole quantità di acqua (0.5–2%), di ceneri (0.5%) e di impurezze insolubili (1–5%).

Capitolo XIV.

PRODOTTI TANNICI

I prodotti tannici dei quali si richiede l'analisi, possono essere: le materie prime contenenti tannini, cioè cortecce, legni, radici, foglie, frutti, galle; gli estratti, liquidi o solidi, che si ottengono dalle stesse materie prime; i tannini commerciali, più o meno puri.

MATERIE PRIME ED ESTRATTI TANNICI

Fra i *Prodotti vegetali* specialmente ricchi in tannino ed usati in conceria, sono da citarsi: le corteccie di querce (rovere, leccio, sughero ecc.), di castagno, di molte acacie (mimosa), di betula, di molte conifere (abete rosso, larice, pino, hemlock), di mangrove, di eucalipto (malletto); i legni di quercia, di castagno, di quebracho rosso; le radici di canaigre; i frutti dell'algarobilla, i mirabolani, i bablah, i dividivi, la vallonea; le foglie di sommacco; le galle e i galloni.

Gli *Estratti tannici* sono decozioni acquose delle predette ed altre materie prime, convenientemente concentrate e talvolta depurate.

L'analisi delle sostanze tanniche sopra indicate può comprendere un *esame qualitativo*, avente lo scopo di riconoscerle e distinguerle le une dalle altre; e un'*analisi quantitativa* per determinare le quantità dei singoli componenti e specialmente del tannino.

1. Esame qualitativo.

Le materie prime, quando non siano polverizzate, si distinguono già di solito le une dalle altre ai loro caratteri esterni; quando invece si tratta di materie polverizzate, può dare spesso utili indicazioni l'*e-*

same microscopico, fatto di confronto con prodotti sicuramente genuini (1).

Le materie prime stesse possono inoltre sottoporsi ad un *esame chimico,* che è poi il solo mezzo applicabile al riconoscimento degli estratti tannici, e che si eseguisce sopra una decozione acquosa della materia prima o sopra una soluzione convenientemente diluita dell'estratto.

Qui appresso sono brevemente indicate le principali reazioni e i saggi che servono a riconoscere i diversi prodotti tannici e a svelarne le sofisticazioni.

1. Caratteri e reazioni generali degli estratti tannici. – Gli estratti tannici sono liquidi più o meno densi a seconda della concentrazione, ovvero solidi, di colore bruno tendente ora al verdastro e ora al rossastro, ovvero bruno giallastri più o meno chiari (quelli depurati o decolorati), di sapore astringente, solubili più o meno completamente nell'acqua. Le loro soluzioni acquose diluite danno col cloruro ferrico colorazioni brune verdastre o azzurrognole, col cloruro di zinco precipitato giallo sporco, col solfuro ammonico colorazione giallo chiara e precipitato fioccoso grigio; non formano lacche colorate coi sali metallici (allume, cloruro stannoso, ecc.), e alle prove di tintura non impartiscono alla lana che tinte sbiadite e incerte. Questi caratteri, insieme alla determinazione del contenuto in tannino (V. oltre, Analisi quantitativa), valgono in generale a riconoscere gli estratti tannici e a distinguerli da quelli coloranti (V. anche questi, al Cap. Sostanze coloranti organiche). È però da tener presente che anche alcuni estratti coloranti (p. es. quello di quercitrone, il catecù, il gambier) contengono una notevole quantità di tannino e possono servire come materiali tannici, onde la distinzione fra i prodotti delle due categorie può presentare in taluni casi qualche difficoltà.

2. Reazioni distintive degli estratti tannici. – Il procedimento qui appresso indicato per distinguere le principali materie tanniche fra loro è dovuto a Procter (2), e si basa sul trattamento delle loro soluzioni diluite con alcuni reattivi fondamentali, che danno luogo a precipitati o a colorazioni più o meno caratteristiche. È da avvertire però che tali reazioni non permettono sempre di identificare con sicurezza le svariate materie tanniche, e specialmente dànno risultati incerti

(1) Riguardo al sommacco, che interessa particolarmente il nostro paese, per il riconoscimento microscopico di esso e delle sue sofisticazioni vedasi U. Brizi, *Staz. sper. agrar. italiane,* XXX, 1897, pag. 233. V. anche H. Priestman, *Journ. Soc. chem. Industry,* XXIV, 1905, pag. 231; E. Collin, *Journ. de pharm. et chim.,* XXV, 1907, pag. 603.

(2) *Journ. Soc. chem. Industry,* XIII, 1894, pag. 487. V. anche Allen's *Commercial organic analysis,* 4ª ediz., vol. V (London 1911), pag. 44; Procter-Paessler, *Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen,* Berlin, 1901, pag. 73; Jacomet, *Matières tannantes et cuirs,* Paris 1911, pag. 9 e 180.

nel caso di miscele di diversi estratti. In ogni modo, per avere risultati attendibili, è necessario operare sempre in condizioni uguali, e possibilmente di confronto con prodotti genuini, attenendosi esattamente alle prescrizioni seguenti.

a) Soluzione della sostanza. – Le reazioni si eseguiscono sopra una soluzione acquosa dell'estratto (oppure sopra una decozione acquosa della materia prima), filtrata e diluita in modo da contenere circa gr. 0.6 di sostanza secca in 100 cm.^{3}.

b) Reattivi e modo di adoperarli.

1. *Allume ferrico.* – Si adopera una soluzione all'1%. A 2-3 cm.^{3} della soluzione tannica, posti in tubo da saggio, si aggiunge a poco a poco il reattivo, evitandone un eccesso; si tiene conto della colorazione che si produce subito.

2. *Acqua di bromo.* – Questa deve essere satura e si aggiunge, goccia a goccia, a 2-3 cm.^{3} di soluzione tannica, fino che questa abbia odore marcato di bromo; si osserva se si forma, subito o a poco a poco, un precipitato.

3. *Solfato di rame e ammoniaca.* – A 2-3 cm.^{3} di soluzione tannica si aggiunge un poco di soluzione di solfato ramico all'1%, e poi ammoniaca in eccesso, e si osserva il precipitato eventualmente formatosi.

4. *Acido nitroso.* – A 2-3 cm.^{3} di soluzione tannica si aggiunge, in una capsula di porcellana, un eccesso di soluzione preparata di fresco di nitrito sodico o potassico, ovvero alcuni cristalli di uno di questi sali, poi 3-5 gocce di acido solforico o cloridrico decinormale; si osserva la colorazione eventualmente prodottasi e le sue successive variazioni.

5. *Cloruro stannoso.* – In una capsula di porcellana si tratta 1 cm.^{3} di soluzione tannica con 10 cm.^{3} di una soluzione concentrata di cloruro stannoso in acido cloridrico concentrato, e si osserva dopo 10 minuti la colorazione prodottasi.

6. *Legno di abete e acido cloridrico.* – Si bagna una scheggia di legno di abete nella soluzione in esame, tenendovela immersa per alcuni minuti, indi la si asciuga, si umetta con acido cloridrico concentrato, e si osserva se si colora in rosso o violetto; tale colorazione si manifesta talora subito, talvolta anche dopo qualche ora (reazione dovuta alla floroglucina contenuta in alcune materie tanniche).

7. *Solfito sodico.* – Si bagna un cristallo di questo sale, posto su una capsula piatta di porcellana, con poche gocce della soluzione in esame, e si osserva se si ha una colorazione.

8. *Acido solforico.* – In un tubo da saggio si versa qualche goccia di soluzione tannica, indi cautamente circa un cm.^{3} di acido solforico concentrato in modo che si porti sotto alla soluzione senza mescolarsi;

si osserva la colorazione che si ha al contatto dei due liquidi, ed eventualmente quella che si ottiene mescolandoli e diluendo con precauzione.

9. *Acqua di calce.* – In una capsula di porcellana piatta si aggiunge a un poco di soluzione tannica un eccesso di acqua di calce, e si osserva il precipitato o la colorazione e le sue variazioni dopo qualche tempo.

c) Reazioni. – Le reazioni date dalle soluzioni delle diverse sostanze tanniche coi reattivi sopra indicati sono dettagliatamente esposte nelle tabelle di Procter, dalle quali è ricavata la tabella LI riportata avanti, comprendente le materie tanniche più comuni. Le sostanze tanniche sono nella tabella suddivise in gruppi, in base al loro comportamento con alcuni dei suddetti reattivi, come segue:

Il *gruppo I*, comprende le materie contenenti tannini derivati dalla pirocatechina, i quali dànno un precipitato con l'acqua di bromo, e una colorazione nero-verdastra coll'allume ferrico. Esso è suddiviso in 2 sottogruppi, secondo che il precipitato che dànno col solfato di rame si ridiscioglie in ammoniaca (*a*) o non vi si scioglie (*b*).

Il *gruppo II*, comprende i tannini di natura mista o incerta, le cui soluzioni dànno con acqua di bromo un precipitato, e con allume ferrico una colorazione nero-bluastra o nero-porpora. Esso è diviso in due sottogruppi, secondo il comportamento con l'acido nitroso: nel primo (*a*) non si ha reazione o tutt'al più un imbrunimento, nel secondo (*b*) si ha una colorazione rossa che volge lentamente al porpora e infine all'azzurro o al verde.

Il *gruppo III*, comprende le materie contenenti tannini derivati dal pirogallolo, che non precipitano con l'acqua di bromo e dànno con l'allume ferrico una colorazione nero-bluastra. Anch'esso si suddivide in due sottogruppi in base al comportamento con l'acido nitroso; in uno (*a*) si ha la reazione caratteristica suddetta, nell'altro (*b*) non si ha reazione o tutt'al più un imbrunimento.

3. Riconoscimento della purezza di alcuni estratti più comuni. – Per distinguere gli estratti di galle, di sommacco, di legni di quercia e di castagno, di corteccia di abete rosso, il cui riconoscimento può più particolarmente interessare, e per accertarne la purezza, si può basarsi sulle reazioni della tabella, a pag. 630, specialmente su quelle con allume ferrico, con acqua di bromo, con cloruro stannoso, con legno d'abete ed acido cloridrico, con acido solforico; ed inoltre si può procedere ad un saggio di tintura. A tal uopo in una soluzione diluita della sostanza tannica in esame (5 gr. di estratto liquido o 2.5 di estratto secco in 250 cm.^{3} di acqua) si immerge una matassina di *lana bianca* (circa 3 gr.) e si scalda per un ora a bagno maria bollente; indi si spreme la lana e la si pone in 150 cm.^{3} di soluzione all'1% di *bicromato po-*

SOSTANZE TANNICHE	Allume ferrico	Acqua di bromo	Acido nitroso	Solfato ramic e ammonia
Gruppo I *a*				
Catecù	Nero verdastro	Precipitato	Imbrunimento	Precipitato solub rosso-violetto
Corteccia di sughero	Colorazion nero-verdastra	Precipitato	Reazione debole	Precipitato solub bruno
Corteccia di leccio	Colorazione nero-verdastra	Precipitato	Reazione debole o nulla	Precipitato solub bruno
Corteccia di radice di quercia coccifera (garouille)	Colorazione nero-verdastra	Precipitato	Reazione debole o nulla	Precipitato solub bruno
Corteccia di quercitone	Colorazione nero-verdastra	Precipitato	Reazione debole	Precipitato solubi bruno
Gambier	Colorazione verde scura	Precipitato	Imbrunimento	Precipitato solub verde oliva
Corteccia di larice	Colorazione nero-verdastra	Precipitato	Imbrunimento	Precipitato solubi verde oliva
Corteccia di hemlock	Precipitato verde oliva rossastro	Precipitato	Nessuna reazione; rosa con nitrito sodico	Precipitato solubi colore incerto
Corteccia di abete rosso	Colorazione nero-verdastra o bruna	Precipitato	Nessuna reazione	Precipitato solub verde oliva
Gruppo II *b*				
Corteccia di mangrove	Nero verdastro	Precipitato	Nessuna reazione	Precipitato nero sastro
Legno quebracho	Colorazione nero-verdastra	Precipitato	Nessuna reazione	Precipit. abbonda
Corteccia di quercia amer. (Quercus castanea)	Colorazione verde oliva	Precipitato	Reazione distinta	Precipitato
Gruppo II *a*				
Stinco o lentisco	Precipit. nero bluastro	Precipitato	Nessuna reazione	Precipitato scuro
Canaigre	Precipit. nero bluastro	Precipitato	Nessuna reazione	Precipitato scuro bondante
Corteccia di mimosa	Precipit. violetto sporco	Precipitato	Nessuna reazione	Precipitato brunc pora abbondant
Gruppo II *b*				
Corteccia di quercia (rovere)	Nero bluastro (con eccesso, verde)	Precipitato	Reazione debole	Precipit. bruno-sc
Gruppo III *a*				
Galle di Aleppo	Precipit. nero bluastro	Nessun precipitato	Reazione dal rosso all'azzurro	Precipitato scuro
Sommacco	Precipit. nero bluastro	Nessun precipitato	Reazione debole	Precipit. bruno-sc
Mirabolani	Precipit. nero bluastro	Nessun precipitato	Reazione dal rosso all'azzurro	Precipitato scuro
Scorza di melagrane	Precipit. nero bluastro	Nessun precipitato	Reazione dal rosso all'azzurro	Precipit. bruno-sc
Algarobilla	Precipit. nero bluastro	Nessun precipitato	Reazione dal rosso all'azzurro	Precipitato scuro bondante
Dividivi	Precipit. nero bluastro	Nessun precipitato	Reazione dal rosso all'azzurro	Precipitato scuro bondante
Vallonea	Precipit. nero bluastro	Nessun precipitato	Reazione dal rosso all'azzurro	Precipitato ross scuro
Legno di quercia e di castagno (1)	Precipit. nero bluastro	Nessun precipitato	Reazione dal rosso all'azzurro	Precipitato bruno pora
Gruppo III *b*				
Acido gallotannico	Precipit. nero bluastro	Nessun precipitato	Nessuna reazione	Precipitato scuro
Baccelli di bablab	Nero bluastro	Nessun precipitato	Imbrunimento	Coloraz. verde-scu

(1) L'estratto di legno di castagno si distingue da quello di legno di quercia per la reazione violetta che d

stanze tanniche più comuni.

oruro stannoso	Legno di abete e acido cloridrico	Solfito sodico	Acido solforico	Acqua di calce
una reazione	Rosso violetto cupo	Lieve arrossamento	Colorazion rosso-bruna	Precipit. rossastro che si forma lentamente
una reazione	Nessuna reazione	Colore rosso	Colorazione rosso–cremisi, dil. rosso chiaro	Precipitato bruno rossastro
una reazione	Nessuna reazione	Colore rosso	Colorazione rosso–cremisi, dil. rosso chiaro	Precipitato bruno rossastro
una reazione	Nessuna reazione	Colore rosso	Colorazione rosso–cremisi, dil. rosso chiaro	Precipitato bruno rossastro
raz. verde chiara	Nessuna reazione	Colore dubbio	Colorazione rosso–cremisi, dil. rosso chiaro	Precipitato bruno rossastro
razione gialla	Rosso violetto scuro	Colore giallo	Colorazione rosso–cremisi, dil. bruno	Nessun precipitato
raz. rosso-chiara	Nessuna reazione	Imbrunimento	Colorazione rosso-bruna	Precipitato bruno ruggine
raz. rosso-chiara	Nessuna reazione	Colore rosso	Colorazione rosso–cremisi, dil. rossastro	Precipitato bruno rossastro
raz. rosso-chiara	Nessuna reazione	Imbrunimento	Colorazione rosso-bruna	Precipitato bruno
e arrossamento	Nessuna reazione	Lieve arrossamento	Colorazione bruno-rossastra	Precipitato rosso, con eccesso imbrunisce
ipit. rosso chiaro	Reazione lievissima	Reazione dubbia	Colorazione rosso–cremisi, dil. rosso chiaro	Precipit. bruno chiaro
una reazione	Nessuna reazione	Colore rosso	Colorazione rosso–cremisi, dil. rossastra	Precipitato bruno rossastro
una reazione	Nessuna reazione	Colore giallo	Colorazion bruno-gialla	Precipitato giallo, poi imbrunisce
rbidamento	Lievissima colorazione violetta	Imbrunimento leggero	Bruno giallo	Coloraz. rossa chiara, precipit. grigiastro
e arrossamento	Reazione lievissima o nulla	Colore rosso	Colorazione rosso–cremisi, dil. rosso chiaro	Precipitato bruno rossastro o giallastro
una reazione	Reazione debole	Colore rosso	Colorazione rosso–cremisi, dil. rosso chiaro	Precipitato bruno rossastro
pit. giallo chiaro	Nessuna reazione	Nessuna reazione	Colorazione verdastro a giallo-sporca	Precipitato chiaro, poi verde bluastro
una reazione	Nessuna reazione	Nessuna reazione	Colorazione gialla	Precipitato giallo, poi verde chiaro.
una reazione	Nessuna reazione	Colore giallo	Colorazione gialla	Precipitato giallo, poi verdastro
una reazione	Nessuna reazione	Nessuna reazione	Colorazione bruna aranciata	Precipit. giallo chiaro, con eccesso rosso
una reazione	Nessuna reazione	Colore giallo scuro	Colorazione giallo-bruna	Precipit. giallo chiaro, poi scurisce leggerm.
una reazione	Nessuna reazione	Nessuna reazione	Colorazione rosso–cremisi	Precipitato giallo. poi rosso porpora.
una reazione	Nessuna reazione	Rosso porpora chiaro	Colorazione giallo-scura	Precipitato giallo, poi rosso porpora
una reazione	Nessuna reazione	Colore rosso	Coloraz. bruno-gialla	Precipitato giallo, poi rosso porpora
una reazione	Nessuna reazione	Nessuna reazione	Colorazione gialla	Precipitato chiaro, poi azzurro
una reazione	Violetto chiaro	Nessuna reazione	Colorazione violetta rossastra	Coloraz. rossa chiara

ouro di ammonio.

tassico scaldata a 70°, tenendovela per ¼ d'ora; poi la lana viene la vata e seccata. Gli estratti di galle e di sommacco danno tinte bruno-verdognole piuttosto chiare; quelli di quercia e di castagno danno tinte brune più pure e più scure; quello d'abete rosso dà una tinta bruna, non però rosso-bruna.

4. Ricerca delle sofisticazioni nel sommacco. -- Un caso che interessa particolarmente l'Italia è quello del riconoscimento delle sofisticazioni del *sommacco*, che si fanno specialmente, oltre che coi gambi e ramoscelli della pianta stessa, con altre piante di valore molto minore, e specialmente col lentisco o stinco e con la bruca. Fra i metodi proposti per svelare tali frodi, oltre all'esame microscopico già accennato quando trattasi delle foglie polverizzate, e alla determinazione quantitativa del tannino e delle sostanze non tanniche, (V. oltre), sono da citare i seguenti saggi, che si eseguiscono sulla soluzione o decozione acquosa.

La presenza di *gambi* o *ramoscelli* si può riconoscere acidificando l'estratto acquoso del sommacco sospetto con acido acetico; in presenza di tali residui di lavorazione si ha una colorazione rossa più o meno intensa secondo la quantità di essi.

La presenza di *stinco* si riconosce, oltre che per il precipitato con acqua di bromo (V. tabella), anche perchè l'infuso acquoso diluito (circa 2%) dà con qualche goccia di formaldeide, in soluzione neutra, un precipitato fioccoso giallo ocraceo chiaro che in seguito diviene gelatinoso; mentre col sommacco puro non si ha precipitato. Inoltre, trattando gr. 0.5 di polvere di sommacco sospetta, posti in un tubo da saggio asciutto, con 5 cm.^{3} di soluzione di potassa caustica (contenente gr. 20 di KOH in 100 cm.^{3}) e scaldando all'ebollizione, se era presente lo stinco, il liquido si colora in nerastro violaceo, che diluito dopo raffreddamento diviene bruno; mentre in caso contrario si ha un liquido giallo brunastro, che per diluizione diventa più chiaro.

La presenza della *bruca* si riconosce trattando l'infuso acquoso del sommacco sospetto con una soluzione concentrata di cianuro potassico: se vi è bruca, si ha un precipitato fioccoso giallo sporco che si deposita rapidamente, mentre col sommacco puro non si ha precipitato o tutt'al più un leggero intorbidamento.

5. Ricerca dell'anidride solforosa. – L'anidride solforosa, che si aggiunge talora agli estratti tannici tal quale o più spesso sotto forma di solfiti per chiarificarli e per favorirne la conservazione, può ricercarsi trattando in un bicchiere 10 gr. di estratto con 20 cm.^{3} di acido cloridrico e 20 cm.^{3} di acqua, aggiungendovi un pezzetto di zinco puro, e coprendo il bicchiere con un vetro da orologio, sotto il quale si sospende una cartina bagnata di acetato di piombo: se era presente l'anidride solforosa, la carta assume una tinta bruna o nerastra con riflessi me-

tallici; se dopo 15 minuti la carta resta bianca, si può ritenere assente l'anidride solforosa.

6. Ricerca delle sostanze estranee. – Oltre alla sostituzione o alla mescolanza con altri estratti, si può riscontrare negli estratti tannici la sofisticazione con sostanze estranee, come ad esempio zuccheri (glucosio, melazzo), destrina, estratti di cellulosa solfitati (lignorosine), sali minerali (p. es. solfato sodico).

Gli *zuccheri* si possono ricercare nella soluzione tannica trattata con acetato di piombo e poi con solfato sodico ed eventualmente invertita, mediante il liquido di Fehling; però è da osservare che le diverse materie tanniche contengono in generale naturalmente una certa quantità di zuccheri riducenti, onde spesso l'aggiunta di glucosio non può essere dimostrata da un semplice saggio qualitativo.

La *destrina* può ricercarsi nel liquido trattato con acetato di piombo e con solfato sodico per la ricerca degli zuccheri: se in assenza di questi esso è fortemente destrogiro, o se, in presenza di zuccheri, la rotazione osservata è notevolmente maggiore di quella calcolata per gli zuccheri presenti, ciò indica la presenza di destrina.

La presenza di *estratti cellulosici solfitati* si può riconoscere, secondo Procter e Hirst, trattando 5 cm.^{3} di soluzione diluita (quale si adopera per l'analisi) con gr. 0.5 di anilina, indi, dopo agitazione, con 2 cm.^{3} d'acido cloridrico concentrato: in presenza dei prodotti suddetti si forma subito un precipitato che a poco a poco sale alla superficie. Però un indizio più sicuro dell'aggiunta di estratti cellulosici può aversi dall'esame dei risultati della determinazione del tannino coi due metodi, indiretto e diretto (V. oltre).

Infine i *sali minerali* possono svelarsi con le ordinarie reazioni dell'analisi qualitativa (p. es. col cloruro di bario se trattasi di solfati).

2. Analisi quantitativa.

L'analisi quantitativa dei prodotti tannici (materie prime ed estratti) richiede anzitutto un razionale prelevamento del campione e un'appropriata preparazione del campione stesso e della soluzione, e comprende principalmente le determinazioni delle sostanze solubili totali, delle sostanze non tannanti e tannanti, dell'acqua e delle sostanze insolubili (1). Altre determinazioni che talora si fanno sulle materie

(1) Per queste determinazioni e per le operazioni preliminari sopra accennate, sono ora adottate ufficialmente in Europa le prescrizioni concordate dall'Associazione internazionale fra i chimici delle industrie del cuoio (A. I. C. I. C.), nelle quali prescrizioni è pure stabilito che i risultati devono sempre rappresentare la media di due analisi distinte e abbastanza concordanti. Il metodo ufficiale adottato in America, dall'Association of official agricultural Chemists of the U. S. e dalla American Leather Chemists' Association, differisce per alcuni dettagli dal metodo europeo (V. ALLEN'S *Commercial organic analysis*. 4ª ediz., vol. V (1911), pag. 76 e seg.).

tanniche sono quelle delle ceneri, degli zuccheri, dell'anidride solforosa; nella pratica industriale poi si determina spesso il peso specifico e il colore delle soluzioni. I metodi principali per l'analisi quantitativa delle materie tanniche sono descritti qui appresso.

1. Prelevamento dei campioni dalla partita. – I campioni per l'analisi devono essere prelevati da almeno il 5 per cento dei fusti, sacchi, cesti, blocchi, ecc., costituenti l'intera partita, osservando le norme seguenti.

a) Estratti – Se si tratta di estratti fluidi, si rimescola bene il contenuto di ciascun fusto, in modo da staccare il deposito eventualmente aderente al fondo e alle pareti, prima di prelevarne il campione. Nel caso di estratti solidi, questi devono essere frantumati per prendere dei campioni che rappresentino le diverse parti della massa. Per il gambier ed altri estratti in blocchi, il campione si preleva da ciascun pezzo mediante una sonda tubulare di ottone, con la quale si perfora la massa in diversi punti attraversandola completamente; in modo analogo si procede per gli estratti pastosi. In ogni caso, i singoli prelevamenti devono essere rapidamente mescolati insieme e riposti in un recipiente ben chiuso per preservarli dall'azione dell'aria e dell'evaporazione.

b) Materie prime (corteccie, legni, ecc.). – Per prelevarne il campione, si distende il contenuto dei diversi colli scelti per il prelevamento sopra una superficie piana, in tanti strati sovrapposti, indi si prendono campioni in diversi punti della massa, in senso perpendicolare alla superficie, ed avendo cura di arrivare al fondo; o, se non è possibile procedere in tal modo, si prendono i campioni dalla parte centrale di ciascun collo, e si mescolano accuratamente insieme. Talvolta i campioni così prelevati si macinano prima di inviarli al chimico; ciò peraltro non è consigliabile per alcuni prodotti, come i dividivi e l'algarobilla. Se uno stesso campione deve essere esaminato da diversi chimici, si preleva un campione complessivo che, dopo averlo ben mescolato, si suddivide in diverse porzioni.

Le norme suesposte per il prelevamento dei campioni sono quelle adottate dall'Associazione internazionale fra i chimici delle industrie del cuoio.

2. Preparazione del campione per l'analisi.

a) Estratti fluidi. – Gli estratti fluidi, immediatamente prima di essere pesati, devono rimescolarsi bene in tutti i sensi. Gli estratti molto densi, che non si possono rimescolare bene, si scaldano a 50° e si agitano, quindi se ne preleva una porzione per l'analisi, la quale viene raffreddata rapidamente e poi pesata; se tale operazione è stata necessaria, ciò deve essere indicato nella relazione di analisi. In ogni caso le pesate devono farsi rapidamente per evitare la perdita di umidità.

b) Estratti solidi e pastosi. – Gli estratti solidi si polverizzano grossolanamente e poi si rimescolano bene. Gli estratti pastosi si mescolano rapidamente in un mortaio e poi se ne pesa la porzione per l'analisi il più rapidamente possibile perchè non perdano umidità.

Se gli estratti sono in parte secchi e in parte umidi, si pesa tutto il campione, lo si lascia disseccare completamente alla temperatura ordinaria, lo si polverizza e poi si pesa nuovamente, tenendo conto della perdita di peso che si calcolerà poi come umidità.

Nei casi, come per il gambier, nei quali non è possibile, con la macinazione nè con altri mezzi meccanici, rimescolare a fondo tutto il campione, è permesso di sciogliere tutto il campione, od una parte notevole di esso, in una piccola quantità di acqua, rimescolare bene e poi pesare per l'analisi una parte della soluzione concentrata.

c) Corteccie ed altri materiali tannici solidi. – Tutto il campione, o non meno di 250 gr., si macina in modo che esso passi interamente per un setaccio da 4 fili per centimetro, ossia da 16 maglie per cm^2. Se il materiale, come alcune corteccie e i divi-divi, contiene parti fibrose, le quali non si possono macinare così finamente, si macina il campione e si setaccia, poi si pesa separatamente la parte rimasta sul setaccio e quella passata al di sotto e si prendono, per l'analisi, quantità proporzionali delle due parti.

Queste norme per la preparazione dei campioni sono date dall'Associazione internazionale fra i chimici delle industrie del cuoio.

3. Preparazione della soluzione. – La concentrazione della soluzione della sostanza deve essere tale che contenga possibilmente gr. 4 di sostanze tannanti per litro, in ogni caso però non meno di gr. 3.5 e non più di gr. 4.5 (1).

---

(1) Per arrivare alla concentrazione prescritta, quando non sia già indicato il contenuto approssimativo della sostanza in tannino, bisogna fare un saggio preliminare. In generale si arriva, presso a poco, a tale concentrazione pesando, per ogni litro di soluzione, le seguenti quantità delle diverse materie tanniche (V. *Journ. Soc. Chem. Industry*, XXIII, 1904, pag. 458):

Estratti solidi	gr.	5–7
» pastosi di densità superiore a 1.20	»	9–12
» fluidi » » a 1.15	»	12–18
» » » inferiore a 1.15	»	18–20
Algarovilla	»	9
Canaigre	»	18
Divi-divi	»	9
Corteccia di quercia	»	36
Legno di quercia	»	50
Corteccia di pino	»	32
Garouille	»	16
Corteccia di hemlock	»	32
Legno di castagno	»	45
Galle e galloni	»	12

a) Estratti fluidi. – La quantitá necessaria di estratto, pesata in una capsula coperta o in un bicchiere coperto, si riprende con acqua bollente portandola in un pallone tarato da 1 litro; si agita bene e si riempie il pallone, sino quasi al segno, con acqua bollente (per gli estratti di sommacco e di mirabolani è opportuno adoperare acqua a temperatura più bassa). Si raffredda rapidamente alla temperatura di 17.°5 poi si porta a segno, si agita, e si procede alla filtrazione (V. più avanti al n. 4).

b) Estratti solidi. – Gli estratti solidi si sciolgono, entro un bicchiere, agitandoli con acqua bollente; le parti indisciolte si lasciano depositare, e si riprendono di nuovo e replicatamente con altra acqua bollente, travasando i liquidi in un pallone da 1 litro. Quando tutta la parte solubile è passata in soluzione, si opera esattamente come è prescritto per gli estratti fluidi.

c) Materie prime solide. – La quantità di materiale necessaria per ottenere la soluzione della concentrazione già indicata, si estrae dapprima con 500 cm.^{3} di acqua a temperatura non superiore a 50° (preferibilmente dopo averla lasciata macerare per qualche ora con l'acqua a freddo); indi si continua l'estrazione con acqua bollente, fino al volume di un litro (1). L'intera estrazione deve durare almeno 3 ore; le piccole quantità di sostanze solubili che eventualmente rimanessero nel materiale si trascurano o in qualche caso speciale si estraggono successivamente e se ne tiene conto a parte designandole come *sostanze difficilmente solubili*.

Le suddette prescrizioni per la preparazione della soluzione sono conformi a quelle dell'Associazione internazionale fra i chimici delle industrie del cuoio.

4. Determinazione delle sostanze solubili totali. – Si fa *evaporando* un volume misurato della soluzione preparata come è detto sopra, dopo averla *filtrata*.

Corteccia di mimosa	gr.	12
Corteccia di mangrove	»	10
Mirabolani	»	12
Legno di quebracho	»	22
Sommacco	»	16
Vallonea	»	14
» scaglie (trilla)	»	10
Corteccia di salice	»	36
Materiali usati	»	50

Nel caso di materiali o liquidi concianti già usati, si arriva possibilmente a una soluzione contenente gr. 3.5-4.5 per litro di sostanze tannanti, diluendo la soluzione ovvero concentrandola nel vuoto o in recipienti ad accesso limitato di aria; però in nessun caso la soluzione dovrà contenere più di gr. 10 di sostanze solubili totali per litro.

(1) Per tale estrazione si prestano bene appositi apparecchi a spostamento come quelli di Procter (V. *Journ. Soc. Chem. Industry*, 1892, pag. 331) e di Koch (V. Cuoi). V. anche Jalade, *Ann. des falsifications*, XII, 1919, pag. 165.

a) *Filtrazione.* – La filtrazione delle soluzioni tanniche deve sempre farsi, anche quando sembrano limpide; essa si eseguisce alla temperatura di 15-20°, servendosi di una candela Berkefeld, o di un filtro di carta di 17 cm. di diametro, o di altro sistema; avvertendo però che mentre la candela e alcune qualità di carta non assorbono sostanze dalla soluzione, purchè si abbia cura di gettar via i primi 250-300 cm.³ del filtrato, altre qualità di carta e altri mezzi filtrati possono assorbirne in quantità sensibile, nel qual caso è necessaria una correzione (V. oltre). Il filtrato successivo (dopo gettata la prima porzione) si ripassa se occorre più volte per lo stesso filtro finchè sia limpido, ciò che si constata osservando se attraverso uno strato liquido dello spessore di 5 cm. un oggetto luminoso, come il filamento di una lampada elettrica ad incandescenza, è distintamente visibile, e se uno strato di 1 cm. di liquido, posto in un bicchiere collocato su un foglio di carta nera lucida e guardato dall'alto con buona luce, appare scuro ma non opalescente.

La correzione media eventualmente necessaria per l'assorbimento del filtro si determina, per un dato mezzo filtrante, filtrando secondo le prescrizioni suddette due porzioni della stessa soluzione tannica; l'una attraverso un filtro che non dia luogo ad assorbimento, l'altra attraverso il filtro per il quale si vuole stabilire la correzione. Nei due filtrati si determinano per evaporazione le sostanze solubili totali; la differenza fra i risultati dà la correzione. La media di almeno 5 di tali determinazioni si prenderà come correzione media da applicarsi per il dato filtro.

b) *Evaporazione.* – In una capsula a fondo piatto, previamente tarata, si evaporano su bagno maria bollente 50 o 100 cm.³ del filtrato perfettamente limpido ottenuto come è detto sopra; il residuo si secca, sino a peso costante, in una stufa ad acqua bollente (a 98°.5-100°), lasciandolo poi raffreddare in essiccatore su cloruro di calcio prima delle pesate. Il risultato ottenuto si rapporta a 100 parti della sostanza in esame.

Il metodo sopra descritto è quello indicato dall'Associazione internaz. fra i chimici delle industrie del cuoio.

5. Determinazione delle sostanze non tannanti. – Per il dosaggio di queste sostanze, si eliminano dalla soluzione le sostanze tannanti facendole assorbire dalla polvere di pelle, si filtra e si determina il residuo secco nel filtrato. La *detannizzazione* delle soluzioni può farsi con uno dei metodi seguenti.

a) METODO A SCUOTIMENTO. – 1° *Preparazione della polvere di pelle cromata.* – La polvere di pelle da impiegarsi a tal uopo (1) deve

(1) Questa polvere di pelle viene preparata, sotto il controllo di una Commissione nominata dall'A. I. C. I. C., dalla casa Baird e Tatlock di Londra. Si può avere anche dall'Istituto nazionale per le Industrie del cuoio in Torino.

avere aspetto lanoso e non granuloso, e deve essere stata privata della calce con acido cloridrico; gr. 6.5 di polvere secca, sospesi in acqua, non devono richiedere più di 5 cm.^{3} nè meno di 2.5 cm.^{3} di alcali decinormale per dare con la fenolftaleina una colorazione rosea permanente; se l'acidità della polvere di pelle non è compresa in questi limiti, si dovrà correggerla aggiungendo all'acqua, con cui si inumidisce la polvere prima del trattamento al cromo (V. più sotto), la quantità calcolata necessaria di alcali o acido titolato, e lasciandovela in contatto per 20 minuti. Inoltre la polvere di pelle non deve rigonfiarsi per imbizione, in modo tale da render difficile di ridurla poi mediante spremitura a un contenuto d'acqua di 70-75%; e deve essere abbastanza esente da sostanze solubili, perchè lavandola con acqua distillata, 100 cm.^{3} di acqua di lavaggio non lascino all'evaporazione più di 5 mg. di residuo secco.

Ciò premesso, si determina nella polvere di pelle, seccata all'aria e conservata in recipiente ben chiuso, l'umidità che contiene (che non deve superare il 14% nella buona polvere del commercio), e si calcola la quantità in peso di tale polvere seccata all'aria che equivale a gr. 6.5 di polvere di pelle secca; si prende un multiplo della quantità suddetta a seconda del numero di analisi da eseguirsi, e si inumidisce con circa 10 volte il suo peso di acqua (o un poco di più se la polvere è molto lanosa). D'altra parte si prepara una soluzione di cloruro di cromo basico, sciogliendo in acqua, per ogni 100 gr. di polvere di pelle secca, 2 gr. di cloruro cromico cristallizzato ($Cr\,Cl_3.6\,H_2O$), e aggiungendovi 0.6 gr. di carbonato sodico anidro, ovvero cm.^{3} 11.25 di soluzione normale di carbonato sodico: se si hanno molte analisi da eseguire, si sciolgono 100 gr. di cloruro cromico in poca acqua, si aggiunge a poco a poco e agitando una soluzione di 30 gr. di carbonato sodico anidro, e si porta il volume ad un litro; di tale soluzione occorrono 20 cm.^{3} per 100 gr. o polvere di pelle secca, ovvero cm.^{3} 1.3 per gr. 6.5 di polvere. Si tratta la polvere, inumidita come è detto sopra, con la quantità necessaria di soluzione cromica, lasciandovela in contatto per un'ora; indi si spreme bene attraverso una tela, e si lava ripetutamente con acqua distillata, spremendola di nuovo ogni volta, fino a che aggiungendo a 50 cm.^{3} di liquido filtrato una goccia di soluzione di cromato potassico al 10% e 4 gocce di soluzione decinormale di nitrato d'argento, appare una colorazione rosso mattone (occorrono di solito 4 o 5 lavaggi): in tali condizioni, i 50 cm.^{3} di filtrato non contengono più di gr. 0.001 di Na Cl. Infine si spreme la polvere di pelle cromata così lavata, sino ad avere un contenuto in acqua del 70-75%, e si pesa il tutto.

2. *Determinazione e filtrazione.* – Si procede quindi subito alla detanizzazione della soluzione tannica in esame. A tal uopo, si pesa una

quantità q della polvere di pelle cromata umida sopradetta, che corrisponda a gr. 6.5 di polvere di pelle secca, e la si introduce immediatamente in 100 cm.^{3} della soluzione tannica non filtrata, aggiungendovi inoltre 26.5-q centimetri cubi di acqua distillata: con ciò, computando l'acqua contenuta nella polvere di pelle come acqua di diluizione, i 100 cm.^{3} di soluzione si possono considerare portati a 120 cm.^{3} Si chiude bene il recipiente, e si agita per un quarto d'ora, a mano o con un apparecchio a scuotimento, ma sempre con almeno 60 rotazioni o scosse al minuto. Indi si spreme subito attraverso tela, si agita con 1 gr. di caolino esente da sostanze solubili (questo può invece aggiungersi prima insieme alla polvere di pelle cromata). e si filtra attraverso un filtro a pieghe abbastanza grande per contenere tutta la soluzione, fino ad ottenere un filtrato perfettamente limpido; una porzione di questo non deve intorbidarsi con una goccia di soluzione contenente 1% di gelatina e 10% di cloruro sodico (1).

3° *Evaporazione.* – Si evaporano in capsula piatta, 60 cm.^{3} del filtrato (corrispondenti a 50 di soluzione tannica; ovvero se ne evaporano 50 cm.^{3}, moltiplicando poi il risultato per 1.2), e si secca bene sino a peso costante il residuo in stufa ad acqua bollente; esso rappresenta le sostanze non tanniche, e si rapporta a 100 parti della sostanza in esame.

Il metodo per agitazione ora descritto è quello ufficialmente adottato dall'Associazione internaz. fra i chimici delle industrie del cuoio, ed è seguito generalmente in Europa. Il metodo ufficiale americano è fondato sugli stessi principii, ma ne differisce alquanto nei particolari.

b) Metodo a scuotimento modificato (2). – Si usa per tale metodo la polvere di pelle leggermente cromata (3).

Si procede in un primo tempo come per il metodo del filtro (Vedi avanti) usando la campanella di Procter. In essa si introducono da 8-10 gr. della polvere di pelle cromata, e si dispone in un bicchiere della capacità di 100 cm.^{3}. Si riempie il bicchiere di una parte della soluzione da analizzare, si lascia imbevere di liquido per mezz'ora la polvere di pelle, dopo di che si aspira mediante il sifone congiunto all'apparecchio, lasciando sgocciolare il liquido in modo che in mezz'ora ne passi circa 35-40 cm.^{3}.

(1) Un reattivo simile più semplice è stato proposto da G. Baldracco e S. Camilla, e consiste nel sciogliere a b. m. gr. 0.9 di gelatina in fogli in 50 cm^3. di acqua ed aggiungere 10 cm^3. di acido acetico glaciale. *Giorn. di chimica ind. ed appl.* Vol. II, 1920, pag. 502.

(2) G. Baldracco e S. Camilla. *La Conceria e la Calzoleria meccanica.* Anno XXVII, 1919, pag. 160.

(3) Questa pelle è fornita dal R. Istituto nazionale per le Industrie del cuoio di Torino.

Avvenuto il lavaggio della pelle, si stacca la campanella dal sifone, si lascia sgocciolare, poi mediante insufflazione, si fa cadere la polvere di pelle in una boccia a lungo collo dalla capacità di 250 cm.^{3}, nella quale si versano 70 cm.^{3} della soluzione da analizzare. Si agita per ¼ d'ora in modo da avere almeno 60 scosse al minuto, indi si versa il contenuto su filtro di tela asciutto, si spreme convenientemente e senza aggiunta di caolino, si filtra attraverso filtro di carta a pieghe onde ottenere un filtrato limpido.

50 cm.^{3} di questo filtrato si evaporano come al solito in capsula tarata a fondo piatto e si essica il residuo in stufa ad acqua bollente. Il peso ottenuto rappresenta le sostanze non tanniche cotenute in 50 cm.^{3} della soluzione adoperata che si rapportano poi a 100 della sostanza in esame.

Questo metodo è assai rapido, risparmiando tutta l'operazione assai lunga e delicata della cromatura della pelle, e dà risultati concordanti.

c) Metodo del filtro. – Per praticare questo metodo, dovuto al Procter, si usa un apparecchio speciale, disegnato nella fig. 72. Esso consta di una campanella di vetro *c* delle dimenzioni segnate nella fig. 73 (1); al suo collo è innestato, per mezzo di un tappo di gomman un tubo *d* a sifone del diametro interno non maggiore di 2 mm.; l'estremità del sifone che penetra nella campanella si chiude con un po' di cotone o di lana di vetro. Nella campanella si mettono circa 6-7 gr. di polvere di pelle (2), disponendovela in modo regolare, nè troppo soffice nè troppo compressa; la compressione dev'essere un poco maggiore presso le pareti che al centro (per questa operazione è necessario prendere un po' di pratica facendo varie prove). Dopo messa la pelle, si copre la bocca della campanella con un pezzo di garza o di mussolina ben lavata, che si tiene a posto mediante un anello di gomma elastica.

La campanella già congiunta col suo sifone, si pone entro un bicchiere *a* da 200 cm.^{3} circa, in modo che la bocca coperta dalla mussolina tocchi quasi il fondo del bicchiere; in questo si versa un po' di soluzione tannica, e si lascia che la polvere di pelle si imbeva di liquido per capillarità, ciò che di solito richiede quasi un'ora; indi si riempie il bicchiere con la soluzione tannica, e si fa empire il sifone di liquido mediante aspirazione dall'estremità libera. Il liquido mediante aspira-

(1) La campanella può essere sostituita da un cilindro di vetro o da una bottiglia senza fondo.

(2) Diverse qualità di polvere di pelle sono state particolarmente consigliate per questa determinazione; in generale può servire una polvere che corrisponda ai requisiti già indicati per il metodo precedente. Alcuni preferiscono usare anche per questo metodo polvere di pelle cromata, che darebbe risultati più concordanti.

zione dall'estremità libera. Il liquido scorre lentamente dal sifone, in modo che per l'efflusso di circa 100 cm.^{3} occorrono 1½-2 ore.

Si raccoglie in un bicchiere la prima porzione di liquido che scola, sino a che alcune gocce di esso non si intorbidano più con una soluzione limpida di tannino; di solito occorre raccoglierne almeno 30 cm.^{3}, che costituiscono la cosidetta *Acqua di lavatura della pelle*. Poi si raccolgono a parte in un palloncino *p* altri 60 cm.^{3} circa; questi devono essere incolori o quasi, e alcune gocce di essi, trattate con soluzione di gelatina e cloruro sodico (ovvero aggiunte all'acqua di lavatura della pelle sud-

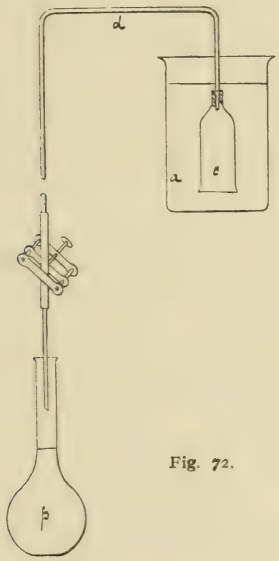

Fig. 72.

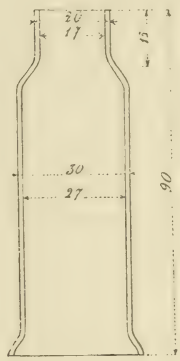

Fig. 73.

detta, la quale contenendo una piccola quantità di sostanze gelatinose è un buon reattivo per riconoscere la presenza del tannino), non devono dare alcun intorbidamento.

Di questa seconda porzione se ne prelevano con una pipetta 50 cm.^{3} e si evaporano a bagno mària in capsula tarata; il residuo si secca in stufa ad acqua bollente, sino a peso costante. Esso rappresenta le sostanze non tannanti contenute nella soluzione tannica adoperata: e si rapporta poi a 100 parti della sostanza in esame.

Questo metodo era ufficialmente adottato dall'Associazione internaz. fra i chimici delle industrie del cuoio, prima di quello per scuotimento, cioè fino al 1907; però esso è ancora talvolta adoperato nella pratica, specialmente nelle fabbriche di estratti, per quanto sia ormai riconosciuto inesatto.

6. Determinazione delle sostanze tannanti. – Queste possono aversi indirettamente per differenza, ovvero possono essere determinate direttamente con vari metodi.

a) METODO INDIRETTO. – Le sostanze tannanti si calcolano facendo la differenza fra le sostanze solubili totali e le sostanze non tannanti (V. indietro, ai n. 4 e 5).

Questo metodo è prescritto dall'Associazione internazionale fra i chimici delle industrie del cuoio.

b) METODI DIRETTI. – Fra i molti metodi che sono stati proposti a tale scopo, ma che ormai raramente si usano, si descrive qui soltanto quello di Löwenthal modificato da Schröder, che è uno dei più noti. Esso è fondato sul potere riducente del tannino per il permanganato potassico, in presenza dell'indaco che serve da indicatore, non decolorandosi se non dopo che tutto il tannino ha reagito col permanganato. Poichè i prodotti tannici contengono in generale anche sostanze non tannanti dotate di potere riducente per il permanganato, occorre determinare la quantità di questo che è consumata dalla soluzione tal quale, e quella richiesta dalla soluzione detannizzata con polvere di pelle: la differenza tra le due quantità rappresenta il consumo di permanganato dovuto alle sostanze tannanti.

Reattivi necessari. – Occorrono:

1° Soluzione di permanganato potassico, contenente 10 gr. di permanganato in 6 litri.

2° Soluzione d'indaco, ottenuta sciogliendo gr. 30 di carmino d'indaco solido (indigosolfonato sodico) in 3 litri di acido solforico diluito (1 : 5 in volume), aggiungendo 3 litri d'acqua, agitando e filtrando. Per ogni titolazione si prendono 20 cm.^{3} di questa soluzione e si diluiscono con circa tre quarti di litro di acqua; essi devono ridurre normalmente circa 10.7 cm.^{3} di soluzione di permanganato, ciò che si verifica con una titolazione preliminare. A tal uopo, a 20 cm.^{3} di soluzione d'indaco, diluiti nel modo anzidetto, si aggiunge, con una buretta, il permanganato, dapprima ad 1 cm.^{3} per volta, ed agitando fortemente per 5-10 secondi dopo ogni aggiunta; quando il liquido è diventato verde-chiaro, si aggiungono ogni volta soltanto 2-3 gòcce di permanganato e si agita, continuando così con precauzione sino a che il liquido abbia assunta una colorazione giallo-dorata netta.

È importantissimo operare poi sempre nelle stesse condizioni, sia per determinare il titolo del permanganato che per il dosaggio del tannino nelle sostanze in esame.

3° Polvere di pelle; questa deve essere bianca, lanosa, e non contenere sostanze solubili in acqua fredda che riducano il permanganato, ciò che si constata con una prova in bianco.

4° Tannino, del più puro (V. oltre); se ne prepara una soluzione acquosa di 2 gr. in un litro. Il tannino deve essere secco; in caso di dubbio è opportuno determinarne l'umidità per essiccamento a 100°, e pesarne poi una quantità corrispondente a gr. 2 di sostanza secca.

Determinazione del titolo del permanganato. – A 10 cm.^{3} di soluzione di tannino (contenenti gr. 0.02 di tannino) si aggiungono 20 cm.^{3} di soluzione d'indaco, si diluisce e si titola col permanganato nel modo sopra detto. Sottraendo dal numero di cm.^{3} adoperati quello richiesto dalla soluzione d'indaco, si ha la quantità di permanganato consumata dalla soluzione di tannino.

Occorre però accertarsi della bontà del tannino adoperato; a tal uopo, altri 50 cm.^{3} della stessa soluzione di tannino si mettono in un palloncino chiuso a smeriglio con 3 gr. di polvere di pelle e vi si lasciano in contatto per 18-20 ore agitando spesso, indi si filtra e si prendono 10 cm.^{3} del filtrato che si titolano allo stesso modo. Se la quantità di permanganato adoperata in questa seconda titolazione (detratto quello corrispondente all'indaco) non supera il 5% di quella consumata nella prima titolazione, il tannino è adoperabile.

Si calcola allora il titolo del permanganato, cioè la quantità in peso di tannino che corrisponde a 1 cm.^{3} della soluzione di permanganato, dividendo la quantità di tannino (0.02) per i cm.^{3} consumati dal tannino nella prima titolazione; e si corregge in base alla seconda titolazione. Così, se il risultato di quest'ultima è intorno al 5% di quello della prima, si moltiplicherà il titolo suddetto per 100/95 o, con sufficiente approssimazione, per 1.05.

Dosamento del tannino. – La soluzione della sostanza in esame per questa determinazione può farsi in modi analoghi a quelli già indicati (V. indietro al n. 3), ma dev'essere alquanto più diluita, in modo che 10 cm.^{3} di essa riducano 4-10 cm.^{3} di permanganato, e filtrata se occorre (dovendo preparare la soluzione per questa determinazione si possono prendere, per un litro di soluzione, circa gr. 5 di estratti solidi, gr. 10 di estratti liquidi o di materiali ricchi come il sommacco, gr. 20 delle cortecce usuali).

A 10 cm.^{3} della soluzione tannica, preparata nelle condizioni suddette, si aggiungono 20 cm.^{3} della soluzione di indaco, si diluisce con $^3/_4$ di litro d'acqua e si titola col permanganato, secondo le norme già date sopra, sino a colorazione giallo-oro netta. Ad altri 50 cm.^{3} della stessa soluzione si aggiungono 3 gr. di polvere di pelle e si lascia a sè per 18 ore circa, agitando di tempo in tempo; poi si filtra, e su 10 cm.^{3} del filtrato si ripete la titolazione nelle stesse condizioni di prima.

La differenza fra le due titolazioni dà la quantità di permanganato corrispondente al tannino assorbito dalla pelle, contenuto in 10 cm.^{3}

della soluzione esaminata, da cui si può poi facilmente calcolare il tannino per cento di sostanza, conoscendo il titolo del permanganato.

Il metodo di Löwenthal è quello dato dai *Met. Uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*; però esso non dà sempre risultati molto concordanti nè comparabili con quelli del metodo indiretto.

È da avvertire che nel caso di estratti tannici sofisticati con estratti cellulosici, il metodo indiretto non dà risultati attendibili, perchè gli estratti cellulosici contengono sostanze non tanniche ma che vengono fissate dalla polvere di pelle. In tal caso converrà determinare il tannino col metodo diretto, perchè le sostanze suddette non hanno azione sensibile sul permanganato; e la differenza fra i risultati dei due metodi darà un indice approssimativo dell'entità della sofisticazione, se questa è fatta in proporzione notevole.

7. Determinazione del residuo secco totale, dell'umidità e delle sostanze insolubili. – In una capsula piatta, previamente tarata, si pesano esattamente 1-2 gr. di sostanza, e si seccano in stufa ad acqua bollente (a 98°.5-100°) fino a peso costante; si lascia raffreddare in essiccatore su cloruro di calcio e si pesa il residuo secco.

Per gli estratti, si può anche evaporare a bagno-maria, nella capsula tarata, un volume misurato (50 o 100 cm.^{3}) della soluzione torbida omogenea (non filtrata) preparata come è stata indicato al n. 3, e seccare il residuo come sopra.

In ogni caso, il *residuo secco* trovato si rapporta a 100 parti della sostanza in esame; la differenza fra esso e 100 rappresenta l'*umidità*.

Infine si calcolano le *sostanze insolubili*, sottraendo le sostanze solubili totali del residuo secco totale.

Così è prescritto dall'Associazione internaz. fra i chimici delle industrie del cuoio.

8. Determinazione delle ceneri. – In una capsula di platino si carbonizzano cautamente su piccola fiamma circa 5 gr. di sostanza, indi si incenerisce al rosso scuro. Talora è necessario lisciviare con acqua calda il carbone ottenuto, incenerire il residuo, aggiungere la soluzione acquosa, evaporare e calcinare.

Se le ceneri sono abbondanti, se ne può fare l'esame qualitativo per svelare l'eventuale aggiunta di sali minerali.

9. Determinazione degli zuccheri. – Si adopera una soluzione di concentrazione tale che non contenga più di 1% di zuccheri (nel caso degli estratti, se ne sciolgono di solito 6-16 gr. in 200 cm.^{3}). A 200 cm.^{3} di questa soluzione si aggiungono 20 cm.^{3} di acetato basico di piombo, si agita, si lascia a sè per un quarto d'ora, e si filtra per filtro asciutto. Dopo essersi accertati che il filtrato non precipita per ulteriore aggiunta di acetato di piombo, se ne prendono 10 cm.^{3}, e si trattano con 10 cm.^{3} di soluzione di solfato sodico di concentrazione corrispondente a quella dell'acetato di piombo, si agita, si lascia depositare e si filtra. Del fil-

trato si adoperano 25 cm.^{3} per la determinazione ponderale degli zuccheri riducenti (considerati come glucosio) col liquido di Fehling, ovvero vi si determina il glucosio volumetricamente, seguendo i metodi descritti al Cap. Zuccheri (V. questi, Metodi generali).

Se è presente saccarosio (melazzo), un'altra porzione della soluzione defecata e filtrata si inverte col noto procedimento, e si ripete poi la determinazione degli zuccheri riducenti; dalla differenza fra i due risultati prima e dopo inversione, espressa in zucchero invertito, si calcola il saccarosio, moltiplicando la differenza stessa per 0.95.

10. Determinazione dell'anidride solforosa. – L'anidride solforosa totale (libera e combinata) si determina distillando alcuni grammi esattamente pesati, dopo averli diluiti con acqua e addizionati di un poco di acido fosforico. Il distillato si raccoglie in una soluzione di iodio in ioduro potassico, nella quale poi si precipita l'acido solforico formatosi, col cloruro di bario in presenza d'acido cloridrico. Dal peso del solfato di bario si calcola infine l'anidride solforosa (1).

11. Determinazione del peso specifico. – Il peso specifico delle soluzioni tanniche si determina (di solito alla temperatura di 15° C.) con la bilancia di Westphal o coi densimetri, od anche, nella pratica industriale, con l'areometro Baumé (2).

12. Determinazione del colore. – Si fa, quando occorre, col *Tintometro di Lovibond* (3) che è un colorimetro mediante il quale si raffronta il colore di uno strato di soluzione di determinato spessore, con quello di un complesso di vetri colorati di tinta e intensità determinata, i quali si accoppiano opportunamente in modo da avere lo stesso tono e la stessa intensità di colore della soluzione (4). Il colore di questa si esprime poi in gradi convenzionali di rosso, giallo e nero, quali risultano dall'accoppiamento dei vetri suddetti.

***

Il valore dei *Prodotti tannici* dipende in primo luogo dal loro contenuto in sostanze tannanti (tannino); però il loro impiego dipende anche dalla quantità e qualità delle sostanze non tannanti che contengono.

Il contenuto in *tannino* delle diverse materie prime varia notevolmente, per ciascuna di esse, a seconda della qualità e provenienza, come si scorge dagli esempi riportati nella

(1) Per maggiori particolari, V. anche Vini (pag. 230) e Birre (pag. 171).

(2) Per determinate qualità di materie prime, il peso specifico o il grado Baumé delle soluzioni serve talvolta nella pratica industriale, a dedurre, col sussidio di apposite tabelle ricavate empiricamente, il contenuto approssimativo in tannino e in sostanze solubili totali.

(3) V. Procter-Paessler, *Leitfaden fur gerbereichemische Untersuchungen*, Berlin, 1901, pag. 140.

(4) È raccomandabile l'uso di lampade speciali per avere una luce neutra costante ed uniforme in tutti i paesi.

seguente tabella LII nella quale è pure indicato il contenuto in sostanze solubili non tannanti e in zuccheri riducenti.

Per il *Sommacco* di Sicilia, che particolarmente c'interessa, il confronto fra la composizione di esso e quella dei suoi principali adulteranti (stinco, bruca) mostra che è da ritenersi sofisticato un sommacco che contenga meno di 22% (o al minimo 20) di sostanze tannanti e più di 18 (o al massimo 20) di sostanze solubili non tannanti.

In quanto agli *Estratti*, la loro composizione varia molto a seconda del modo di preparazione e di depurazione, e del grado di concentrazione. In essi sono da tenere presenti le possibili sofisticazioni, specialmente con glucosio, melazzo, estratti cellulosici, sali minerali. L'aggiunta di anidride solforosa o solfiti è da ammettersi, sia per la chiarificazione che per la conservazione degli estratti; la quantità di anidride solforosa totale può raggiungere e talora superare il 2%.

Tabella LII.

Esempi della composizione di alcune materie tanniche.

MATERIE TANNICHE	Tannino %		Sostanze non tannanti %		Zuccheri riducenti %	
	media	limiti	media	limiti	media	limiti
Corteccia di quercia	10.1	6–16	6.6	5–13	2.7	1.8–3.5
» » leccio	—	5–11	—	—	—	—
» » sughero	11.0	10–15	—	—	—	—
» » radice di quercia coccifera (Garouille)	26.0	24–28	8	—	1.0	0.7–1.5
» di abete rosso	11.6	7–16	10	6–15	3.5	2.7–4.5
» » larice	—	6–13	—	—	—	—
» » hemlock	12.3	8–16	—	—	0.7	—
» » mimosa	32.0	21–50	7	2–12	0.9	0.3–1.6
» » mangrove	35.0	—	6	3–14	—	—
» » malletto	40.0	35–52	7	—	—	—
Legno di quercia	—	5–12	—	—	0.5	0.4–0.6
» » castagno	—	5–10	—	—	0.3	0.2–0.4
» » quebracho	22.0	15–26	1.6	—	0.4	0.1–0.7
Canaigre	30.0	25–35	15	9–18	6.8	—
Algarobilla	43.0	35–52	20	—	8.2	6.2–10.5
Mirabolani	30.0	16–46	14	10–18	5.4	3.2–7.1
Dividivi	41.5	25–51	18	15–20	8.4	7.9–8.8
Vallonea	29.0	14–38	12	9–14	2.7	1.2–3.6
» (scaglie)	44.0	35–55	14	—	2.4	—
Sommacco di Sicilia	26.0	22–31	16	15–18	4.5	4.4–4.6
Stinco	15.0	12–17	—	20–27	—	—
Bruca	10.0	8–15	—	23–26	—	—
Galle di Levante	60.0	50–70	—	—	—	—
» » Bassora (rove)	29.0	23–36	7	5–9	1.1	0.7–1.5
» » Istria	40.0	—	—	—	—	—
» nostrali	—	10–20	—	—	—	—
» cinesi e giapponesi	—	50–77	—	—	—	—
Galloni	30.0	21–38	6	5–7	0.6	0.5–0.7

TANNINO

I tannini del commercio sono più o meno puri, secondo il modo di preparazione; i più puri sono quelli detti all'etere e all'alcool, i meno puri sono quelli all'acqua. Le impurezze più comuni di questi tannini consistono in sostanze insolubili, sostanze minerali, sostanze resinose, zuccheri riducenti, clorofilla, acido gallico; le sostanze estranee che vi si aggiungono sono destrina, amido, solfato di magnesio.

L'analisi del tannino, per quanto riguarda la determinazione delle sostanze solubili, insolubili e tannanti, si fa, quando occorra, coi metodi già descritti per i prodotti tannici in genere. Inoltre essa comprende i seguenti saggi e determinazioni.

1. Solubilità. – Si scioglie 1 gr. del tannino in esame in 5 cm.^{3} di acqua, e si osserva se la soluzione è limpida e se è più o meno colorata; indi vi si aggiungono 5 cm.^{3} di alcool di 90°, e si osserva se la soluzione si mantiene limpida; in tal caso si aggiungono ancora 2.5 cm.^{3} di etere, e si osserva se vi ha intorbidamento.

D'altra parte si scioglie 1 gr. di tannino in 5 cm.^{3} di alcool, e si osserva se la soluzione è limpida, e se si mantiene tale per aggiunta di uguale volume di etere.

2. Determinazione dell'umidità. – Gr. 5 di tannino si seccano in stufa a 100° sino a che non perdano più di peso.

3. Determinazione delle ceneri. – Il residuo secco rimasto dalla determinazione dell'acqua si incenerisce cautamente e si pesano le ceneri. Si prova poi se queste sono solubili in alcool di 90°.

Se le ceneri sono abbondanti, se ne fa l'analisi qualitativa, ricercandovi specialmente l'acido solforico e la magnesia, la cui presenza in notevole quantità dimostra una sofisticazione con solfato di magnesio.

4. Ricerca degli zuccheri riducenti. – Si scioglie il tannino nell'acqua; si chiarifica la soluzione con acetato di piombo; si filtra e nel liquido filtrato si ricercano (ed eventualmente si dosano) gli zuccheri riducenti col liquido di Fehling.

5. Ricerca della clorofilla. – Si agita il tannino con volumi uguali di acqua ed etere; se contiene clorofilla, l'etere si colora in verdognolo.

6. Ricerca dell'acido gallico. – Si tratta la soluzione acquosa del tannino in esame con una soluzione di cianuro potassico: se è presente acido gallico, si ha colorazione rossa (o appena rosea fugacissima se la quantità di esso è molto piccola), che scompare col riposo e torna agitando.

7. Ricerca della destrina e dell'amido. – Si agita bene il tannino con alcool di 80° circa, si filtra e si lava il residuo con alcool della stessa forza; il residuo si riprende con acqua. Se trattasi di destrina, questa è solubile nell'acqua e la soluzione si colora in rosso con la tintura di iodio ed ha un forte potere rotatorio destrogiro. Se trattasi di amido, questo non si scioglie nell'acqua, si colora in azzurro con iodio, e si può identificare con l'esame microscopico.

***

I *Tannini più puri,* come quelli *all'alcool* e *all'etere,* sono completamente solubili nell'alcool e nell'acqua, dando soluzioni pochissimo colorate; la loro soluzione acquosa non si intorbida per aggiunta di alcool e poi di etere, nè quella alcoolica per aggiunta di etere (V. sopra, al n. 1). Bruciati lasciano pochissime ceneri (meno di 0.5%), le quali sono solubili in alcool di 90°. Contengono 95-100% di acido tannico.

I *Tannini all'acqua* danno invece con l'acqua soluzioni più o meno colorate, e con l'alcool soluzioni più o meno torbide; lasciano una discreta quantità di ceneri (1.5% e più), le quali sono quasi insolubili in alcool di 90°. Il loro contenuto in acido tannico raramente supera 92%, ed è talvolta notevolmente inferiore.

Inoltre i tannini non devono essere sofisticati con zuccheri, destrina, amidi e sali minerali.

Capitolo XV.

INCHIOSTRI

Gli inchiostri neri da scrivere, dei quali se ne preparano diversi tipi, si possono classificare in base alla loro composizione nel seguente modo:

a) *Inchiostri a base di acido tannico e gallico e di ferro.* – Questi inchiostri (a base di galle e simili), sono i più antichi e contengono le combinazioni del ferro (assai raramente del vanadio) con l'acido tannico e gallico, alle quali devono il color nero, in sospensione nel liquido, per mezzo di addensanti, come gomme, destrine, zuccheri.

b) *Inchiostri di alizarina, di antracene, ecc.* Non contengono affatto queste sostanze derivate dal catrame, ma sono pure a base di tannati o gallati di ferro, i quali però sono tenuti in soluzione per mezzo di acidi, specialmente nel caso dei gallati. Essi sono più scorrevoli dei precedenti e danno scritti che appena eseguiti sono solo leggermente colorati, ma divengono scuri coll'esposizione all'aria; per ovviare a questo inconveniente contengono generalmente una sostanza colorante come carmino d'indaco od altro colore organico.

c. *Inchiostri a base di campeggio e di un sale di cromo (allume, cloruro, ossalato), di ferro o di rame.* Non contengono in generale addensanti e dànno scritti che, rossastri o violetti al principio, si fanno più neri coll'essiccamento e l'esposizione all'aria.

d) *Inchiostri di anilina.* Sono soluzioni acquose di qualche colore del catrame (nigrosina, indulina, neri diamina, ecc.) con l'aggiunta di qualche addensante.

Si usano inoltre inchiostri misti, assai comuni, di galle e di campeggio, inchiostri a base di nero fumo, di sostanze umiche, ecc. Negli inchiostri copiativi aggiungesi inoltre glicerina, glucosio, cloruro di calcio, affinchè lo scritto non essicchi troppo presto. In alcuni inchiostri,

detti di sicurezza, aggiungesi gomma lacca o colofonia tenute in soluzione mediante il borace o il carbonato sodico, oppure si aggiunge caseina o silicato di soda (in tali inchiostri il colore è dato per lo più da nero fumo).

Per orientarsi sulla natura di un inchiostro, si fanno innanzi tutto dei saggi qualitativi (V. al n. 1). Per determinarne poi il valore, rispetto all'uso cui deve servire, si fanno le determinazioni quantitative dei componenti più importanti (V. al n. 2) ed alcune prove pratiche (V. al n. 3).

1. Saggi qualitativi.

1. Esame dell'estratto e delle ceneri. – Si evapora a bagnomaria una certa quantità di inchiostro, entro una capsula di porcellana e si osserva l'aspetto dell'estratto e il suo colore. Una parte se ne può serbare per ulteriori ricerche; un'altra parte si calcina per ottenere le ceneri.

Durante la calcinazione si nota l'odore dei vapori che si svolgono, che può essere di zucchero bruciato, di resine, di acroleina, di colori organici artificiali, di estratti vegetali, a seconda che l'inchiostro contiene zuccheri, resine, sostanze grasse, colori del catrame, campeggio.

Delle ceneri ottenute si fa poi un'analisi qualitativa coi metodi comuni, ricercando specialmente: ferro, rame, cromo, allumina, calce, magnesia, vanadio, alcali. Il ferro trovasi in abbondanza nelle ceneri degli inchiostri di galle; il rame trovasi, di solito in piccole quantità, negli inchiostri al gallato od al tannato di ferro o al campeggio; il cromo può trovarsi nella cenere allo stato di ossido o di cromato alcalino negli inchiostri di campeggio (in quest'ultimo caso le ceneri sono giallognole e, lisciviate con poca acqua, danno una soluzione gialla). L'allumina, la calce, la magnesia possono provenire dai materiali impiegati per la preparazione dell'inchiostro; la calce può anche essere dovuta alla presenza di cloruro di calcio (negli inchiostri copiativi); la magnesia proviene specialmente dalla gomma (gomma arabica o del Senegal). Gli alcali, specialmente potassa, trovansi nelle ceneri degli inchiostri preparati con allume di cromo. Il vanadio si ricerca specialmente quando le ceneri sono in piccola quantità, non contengono ferro, e l'inchiostro risulta di galle dagli altri saggi. La sua ricerca si fa fondendo le ceneri con nitrato potassico, riprendendo con poca acqua ed aggiungendo poi dell'acqua ossigenata, la quale produce una colorazione rossa in presenza di vanadio.

2. Ricerca di cloruri, solfati, ossalati. – Si diluisce con acqua una piccola quantità di inchiostro in modo da avere un liquido limpido, poco colorato.

Una parte si acidifica con acido nitrico diluito e si saggia con nitrato di argento per ricercare i cloruri.

Un'altra porzione si acidifica con acido cloridrico diluito e si tratta con cloruro di bario, per ricercare i solfati. Si aggiunge cloruro di bario sino a che non si forma più precipitato, poi si filtra; il liquido filtrato si neutralizza con soda o potassa, si filtra nuovamente ed al liquido si aggiunge acido acetico e cloruro di calcio: se formasi un precipitato bianco, questo si separa e si identifica poi, coi soliti metodi, se è realmente ossalato di calcio.

I cloruri od i solfati trovansi negli inchiostri di galle e di campeggio, preparati con solfati o cloruri di ferro o di cromo, e negli inchiostri copiativi contenenti cloruro di calcio. Gli ossalati trovansi specialmente negli inchiostri di campeggio preparati con ossalato di cromo.

3. Ricerca dell'acido acetico, degli acetati e dell'ammoniaca. – Se un inchiostro contiene acido acetico libero lo si sente all'odore, specialmente facendo bollire un po' dell'inchiostro in tubo da saggio.

Per la ricerca degli acetati, che si trovano specialmente negli inchiostri al campeggio a base di acetato di cromo, si distilla, in corrente di vapore, una certa quantità di inchiostro acidificato con acido solforico diluito, e nel distillato si ricerca l'acido acetico.

Per la ricerca dell'ammoniaca, che si aggiunge talvolta per neutralizzare una eccessiva acidità, si alcalinizza una certa quantità di inchiostro con potassa, si fa bollire e si nota se svolgesi odore ammoniacale.

4. Comportamento con acido solforico. – Questo saggio serve per orientarsi sulla natura della sostanza colorante dell'inchiostro e si fa nel seguente modo: Una piccola quantità di inchiostro si diluisce con acqua in modo che la soluzione non sia opaca, vi si aggiunge acido solforico diluito e si osservano le variazioni di tinta.

Il liquido si scolora o assume tinta giallastra, talora alquanto lenta a prodursi: inchiostro composto soltanto di galle e ferro.

Il liquido, già azzurrognolo, assume tinta turchina netta: presenza di indaco.

Il liquido assume tinta rossa: presenza, assai probabile, di campeggio.

Il liquido non cambia, oppure volge al verde o ad altra tinta, o si forma un precipitato: trattasi probabilmente di inchiostri con colori organici artificiali o di varia natura.

5. Ricerca del campeggio. – La presenza del campeggio si desume già dalla colorazione rossa che assume l'inchiostro trattato con gli acidi, come è detto al numero precedente. Per conferma, si tratta una porzione dell'estratto (V. al n. 1) con alcool leggermente acidificato con

acido cloridrico diluito, si riscalda e si filtra; nel liquido si fanno le seguenti reazioni caratteristiche per il campeggio:

Si aggiunge potassa in eccesso: la soluzione rossa diventa azzurra cupa e dopo qualche ora brunastra.

Si neutralizza esattamente con potassa, si evapora per eliminare l'alcool, poi si riprende con acqua. La soluzione acquosa, con allume si colora lentamente in rosso turchino, poi in violetto; con solfato di rame e acetato sodico si colora in azzurro intenso; con acetato di piombo dà un precipitato turchino.

6. Ricerca dell'acido tannico e dell'acido gallico. – Una ricerca preliminare di questi acidi si può fare, diluendo con acqua l'inchiostro, acidificando leggermente con acido solforico diluito ed estraendo con etere acetico. Il liquido etereo si fa evaporare, il residuo si scioglie in acqua e sulla soluzione si fanno i seguenti saggi:

Con soluzione di gelatina preparata di recente l'acido tannico precipita, l'acido gallico no; con soluzione ammoniacale di solfato di rame l'acido tannico precipita, l'acido gallico no; con soluzione di cianuro di potassio, l'acido tannico rimane inalterato, l'acido gallico dà colorazione rossa.

Qualora occorra ricercare i due acidi in presenza uno dell'altro, per quanto ciò sia raramente richiesto, specialmente per gli inchiostri al tannino, i quali è noto contengono sempre anche acido gallico, si può ricorrere al seguente procedimento.

Si prendono 2-3 cm.^{3} di inchiostro, si diluiscono con 5-6 volumi di acqua e si trattano con un eccesso di soluzione di acetato sodico al 20%; con ciò precipita il tannato di ferro, mentre il gallato rimane disciolto. Dopo qualche tempo si filtra, e si lava il precipitato sul filtro, con la stessa soluzione di acetato, sino a che il liquido passa scolorato.

Il precipitato (tannato di ferro) si scioglie in acido sooforico diluito e la soluzione così ottenuta si estrae con etere acetico; il liquido etereo si separa poi da quello acquoso, e lo si evapora a secco; il residuo (acido tannico) si scioglie in acqua e si identifica con soluzione diluita di solfato o allume ferrico (colorazione nero-azzurra). Se l'inchiostro conteneva campeggio, una parte di questo passa col tannino; in tal caso, per l'identificazione del tannino nella soluzione acquosa dell'estratto etereo, si aggiunge una soluzione di solfato di rame ammoniacale ben alcalina, che darà un precipitato in presenza di tannino.

La soluzione in acetato sodico, contenente il gallato di ferro, si acidifica con acido solforico diluito e si estrae con etere ordinario; il liquido etereo si separa e si evapora a secco; il residuo (acido gallico) si scioglie in acqua. Se questa soluzione contiene realmente acido gallico deve dare: colorazione azzurra intensa col solfato ferrico; colorazione

rossa, che scompare col riposo e ritorna agitando, col cianuro di potassio; precipitato bianco col tartaro emetico; nessun precipitato con la gelatina. Se l'inchiostro conteneva campeggio, una parte di questo passa insieme all'acido gallico; in tale caso, per l'identificazione di quest'ultimo bisogna trattare la soluzione acquosa dell'estratto etereo con alluminato sodico (ottenuto sciogliendo nella soda caustica un forte eccesso di idrato di allumina), onde eliminare il campeggio.

7. Ricerca del carmino d'indaco e dei colori organici sintetici. – Una piccola quantità d'inchiostro si diluisce con acqua e si divide in due porzioni; una si acidifica con alcune gocce di acido cloridrico, l'altra si rende alcalina con poca ammoniaca; in entrambe si pone poi un filo di lana e si riscalda, non molto fortemente, per circa un quarto d'ora. Indi si estrae la lana dai liquidi e la si lava bene con acqua calda.

Se la lana è rimasta colorata intensamente, è assai probabile la presenza di colori organici artificiali o di carmino d'indaco. In tal caso si ripete l'operazione, operando in bagno acido o alcalino a seconda che la lana apparve più colorata col liquido acido o con quello alcalino, e poi dalla lana si ricava la sostanza colorante e la si identifica nei modi esposti a colori organici artificiali (V. Capitolo XVII, Sostanze coloranti).

Il carmino d'indaco si fissa sulla lana in bagno acido e quindi può essere separato dalla lana bollendo questa con carbonato sodico diluito; la soluzione così ottenuta dà le seguenti reazioni: con acido solforico colorazione turchina; con potassa si scolora alquanto; con cloruro stannoso si decolora a caldo (la colorazione ricompare per aggiunta di cloruro ferrico); con acido nitrico o acqua di cloro si decolora (la colorazione non ricompare più, con nessun mezzo).

8. Ricerca della destrina e degli zuccheri. – Si diluisce alquanto l'inchiostro con acqua e si tratta con acetato basico di piombo per eliminare la gomma eventualmente presente. Si filtra, si elimina l'eccesso di piombo con l'idrogeno solforato, indi si aggiunge molto alcool; se vi è destrina, questa precipita in fiocchi biancastri, che si lasciano depositare, e si sciolgono in acqua. La soluzione osservata al polarimetro avrà forte potere rotatorio destrogiro se si trattava di destrina, e trattata con tintura di iodio si colorerà in rossastro.

Gli zuccheri si ricercano nella soluzione dalla quale venne eliminata la destrina, col liquido di Fehling, prima e dopo inversione con acido cloridrico.

9. Ricerca della gomma. – Si acidifica fortemente l'inchiostro con acido cloridrico e si diluisce con 2-3 volumi di alcool; dopo 1-2 ore si raccoglie il precipitato formatosi che, se si è esclusa la presenza di

destrine e zuccheri col saggio precedente, sarà costituito dalla gomma. Questa si caratterizza al potere rotatorio e con la reazione dei pentosani nel seguente modo: Si scioglie il precipitato in acido cloridrico concentrato (D.=1.19) e si divide la soluzione in due parti; all'una si aggiunge poca floroglucina e si fa bollire, si avrà colorazione rosso-violacea in presenza di gomma; l'altra si riscalda alquanto e, dopo raffreddata, si addiziona di qualche goccia di anilina pura, in presenza di gomma si avrà colorazione rosso-cremisi (furfurolo).

10. Ricerca della glicerina. – Si evapora l'inchiostro sino a consistenza di estratto molle; l'estratto si riprende con alcool di 96° e si filtra; il liquido alcoolico si evapora e nel residuo si ricerca la glicerina, nel seguente modo: Poche gocce si scaldano in tubo da saggio con un cristallino di bisolfato potassico. Se si tratta di glicerina si svolgono dei fumi che hanno l'odore irritante dell'acroleina e se si fanno venire in contatto con una bacchettina di vetro bagnata in una soluzione di un cristallino di nitroprussiato sodico in 2-3 cm.^{3} di acqua e 2 goccie, di piperidina, colorano la goccia che si è formata nell'estremità della bacchettina in azzurro intenso (bisogna aver cura di eliminare bene tutto l'alcool eventualmente presente).

11. Ricerca degli antisettici varii. – Talvolta si aggiunge agli inchiostri, perchè non fermentino o non ammuffiscano, qualche composto di arsenico o di mercurio, dell'acido fenico, dell'acido salicilico, del timolo.

I composti arsenicali o di mercurio si ricercano distruggendo prima la sostanza organica dell'inchiostro secondo Rothe, cioè evaporandone ¼ di litro, aggiungendo all'estratto 1-2 cm.^{3} di acido solforico concentrato e 5-10 cm.^{3} di acido nitrico fumante, scaldando sino ad eliminazione dei vapori nitrosi, e ripetendo l'aggiunta dell'acido nitrico sino ad ottenere un liquido residuo perfettamente incoloro. Si scaccia quindi l'acido solforico e nel residuo si ricerca l'arsenico ed il mercurio coi soliti procedimenti analitici.

Gli antisettici organici (acido fenico e salicilico) si riscontrano evaporando l'inchiostro, mescolando il residuo con sabbia ed estraendo con etere. La soluzione eterea si evapora e su parte del residuo si fa la ricerca dell'acido fenico, già riconoscibile all'odore caratteristico, precipitandolo con acqua di bromo sotto forma di tribromofenolo. L'altra parte si scioglie in acqua, la soluzione si sbatte con una miscela di 1 p. di etere e di 1 p. di etere di petrolio, il liquido etereo si evapora sino a pochi cm.^{3}, indi vi si aggiunge, mentre è ancora caldo, qualche goccia di cloruro ferrico diluitissimo, si agita e si versa il tutto su filtro bagnato. La soluzione acquosa che passa attraverso il filtro è colorata in violetto se vi è presente acido salicilico.

2. Analisi quantitativa.

L'analisi quantitativa si fa quasi esclusivamente sugli inchiostri al tannino ed all'acido gallico essendo soltanto per questi stabiliti i limiti di alcuni componenti. Essa comprende principalmente le determinazioni seguenti:

1. Determinazione dell'estratto. – 10 cm³ di inchiostro si evaporano, in capsula di platino, a bagno-maria, sino a secchezza; il residuo si tiene poi per 1 ora in stufa a 100° e si pesa.

Questa determinazione e la seguente possono servire per la identificazione di un inchiostro quando si abbia un tipo da confrontare.

2. Determinazione delle ceneri. – Si brucia l'estratto ottenuto al numero precedente e si calcina il residuo, con qualche cristallo di nitrato ammonico se il carbone stenta a bruciare.

3. Determinazione dell' acidità. – Se trattasi di inchiostri di galle o di inchiostri misti contenenti sali di ferro, bisogna eliminare il ferro, prima di determinarvene l'acidità. A tal uopo 5-10 cm.³ di inchiostro si pongono in palloncino da 100 o 200 cm.³, si diluiscono alquanto e si trattano con soluzione (ben neutra) di prussiato giallo sino a che non formasi più precipitato; si porta a volume con acqua, si agita, si lascia in riposo; poi, per mezzo di una pipetta, si preleva una parte aliquota del liquido limpido ed in questa si determina l'acidità titolando con soluzione normale di potassa (indicatore fenolftaleina).

Se l'inchiostro è di campeggio e sali di cromo, senza tannino nè ferro, l'acidità si può determinare direttamente sull'inchiostro (convenientemente diluito) senza aggiunta di indicatore, aggiungendo potassa normale sino a che il liquido dal violaceo passa all azzurro (con qualche saggio preliminare si arriva a cogliere esattamente tale passaggio di tinta).

L'acidità di un inchiostro esprimesi in cm.³ di K O H normale per 100 cm.³ di inchiostro.

La determinazione dell'acidità non può essere ritenuta come un criterio dell'effetto corrosivo che l'inchiostro può esercitare sulle penne, perchè in questa azione influisce sopratutto la natura dell'acido, a seconda che esso è minerale od organico, fisso o volatile, ecc.

Per avere un criterio a questo riguardo, meglio è fare una prova pratica intingendo una penna nell'inchiostro per tre volte al giorno e per un numero di giorni determinati (p. es. 10 giorni), lasciando spontaneamente asciugare ogni volta, ed osservando poi alla fine lo stato della penna (1).

---

(1) L'azione dell' inchiostro sulle penne varia a seconda della qualità e forma di queste, onde il saggio si può ripetere su laminette di acciaio dolce, immerse nell' inchiostro per un determinato tempo e determinando la perdita di peso di esse. O. BAUER E W. MECKLENBURG. Ueber die Einwirkung von Tinten auf metallischen Eisen. *Mitt. aus. dem Materialprüfungsamt.* Berlin. 1919 pag. 63.

4. Determinazione del ferro. – Si fa con uno dei seguenti metodi:

a) 10-20 cm.^{3} di inchiostro si evaporano ed il residuo si incenerisce. Le ceneri si sciolgono in acido cloridrico e dalla soluzione di precipita il ferro con l'ammoniaca, si filtra, si lava il precipitato, si calcina e si pesa l'ossido ferrico. Se è presente allumina si procede alla determinazione volumetrica del ferro col permanganato nel suddetto precipitato.

b) Si aggiungono, a 10 cm.^{3} dell'inchiostro, 20 gr. di persolfato di ammonio e dell'ammoniaca, si scalda a bagno maria, si aggiungono 5 gr. di acetato di sodio e si fa bollire. L'idrato ferrico che si separa viene raccolto su filtro, lavato, calcinato e pesato, oppure lo si scioglie in acido cloridrico e nella soluzione si determina il ferro volumetricamente col permanganato.

5. Determinazione degli acidi tannico e gallico. – Questi due acidi si determinano complessivamente secondo Rothe e Hinrichsen (1), nel seguente modo: Si introducono 10 cm.^{3} di inchiostro in un separatore a rubinetto e vi si aggiungono 10 cm.^{3} di acido cloridrico concentrato. Si agita e si estrae 4 volte con 50 cm.^{3} di etere acetico (2). I liquidi eterei separati dal liquido acquoso si riuniscono in un altro imbuto a rubinetto e si agitano due o tre volte (10 cm.^{3} ogni volta) con una soluzione semisatura di cloruro potassico per togliere i sali di ferro eventualmente presenti. Il liquido etereo si svapora nel vuoto, il residuo si riprende con poca acqua, si porta in capsula tarata, si svapora, si pone in stufa a 105° e si pesa. Si ha così il peso totale degli acidi tannico e gallico (anidra), presenti in 10 cm.^{3} di inchiostro.

Per assicurarsi che realmente si tratta di questi acidi, si prende una parte aliquota del residuo (gr. 0.1 circa), si addiziona con gr. 2 di bicarbonato sodico e 25-50 cm.^{3} di una soluzione di iodio in ioduro potassico (contenente circa 50 gr. di iodio per litro e di cui si conosce il titolo rispetto all'iposolfito), si introduce il tutto in boccia chiusa con tappo smerigliato e si lascia a se per 12 ore. Quindi si titola con l'iposolfito in presenza di salda d'amido l'eccesso di iodio e si calcola quello assorbito dagli acidi. Gr. 0.1 di acido gallico e tannico delle galle assorbono da 0.6-0.7 gr. di iodio.

3. Prove pratiche.

1. Prove di conservabilità. – Si mette una certa quantità di inchiostro in un bicchiere di vetro (alto 18-20 cm., del diametro di 7

(1) Hinrichsen: *Mitt. aus dem Kgl. Materialprüfungsamt*, 24, 1906.

(2) A questo scopo, dovendosi fare molte determinazioni di seguito, si può facilitare l'estrazione usando l'apparecchio di Rothe descritto a pag. 387 del vol. I.

cm. circa) si copre con carta da filtro, e si osserva se, dopo un certo tempo, (un mese e più) non si sono sviluppate muffe.

Si versano in un altro bicchiere circa 25 cm.^{3} di inchiostro previamente filtrato, e si lascia a sè per un numero di giorni stabilito. Dopo questo tempo si osserva se si è formato deposito o se si forma riportando il volume del residuo nel bicchiere al volume primitivo.

Si osservano pure le bottiglie contenenti l'inchiostro se contengono muffe od hanno deposito.

2. Prove di scrittura. – Si fanno con una buona penna nuova ben sgrassata, tracciando ripetutamente tratti grossi e sottili su una buona carta, affatto assorbente, ma neppure troppo collata. Si osserva se l'inchiostro scorre bene dalla penna, se non è troppo denso, se non cade in gocciole. Si osserva poi la scrittura: se si presenta uniforme, se non si spande sulla carta, nè vi passa attraverso; se presenta, dopo qualche tempo, una specie di aureola od orlatura di diverso colore. Si osserva inoltre il tempo che richiede per asciugare completamente, ed il suo colore, se è subito nero o lo diventa soltanto dopo qualche tempo di esposizione all'aria. Dopo l'essiccazione completa si osserva se resiste a lavaggi con acqua e con alcool di 85°.

Le prove di scrittura si fanno anche stendendo un buon foglio di carta in una specie di telaio o cornice che lo tenga ben teso. Si dispone il foglio in posizione inclinata a 45°; indi, per mezzo di una pipetta a foro piccolissimo, si fa scorrere una data quantità di inchiostro sul foglio, in modo che formi su di esso una striscia; dopo tre giorni si osserva, se la striscia è seccata, quindi il colore e come resiste all aria, alla luce, ed ai diversi reattivi.

I saggi suddetti, specialmente quest'ultimo, e quando si abbia da giudicare un inchiostro di galle, si fanno utilmente di confronto con un *inchiostro tipo*. Si può per esempio usare l'inchiostro tipo indicato come assai resistente, e ritenuto normale in alcuni Stati per i documenti.

Per preparare questo inchiostro si sciolgono gr. 23.4 di tannino puro e gr. 7.7 di acido gallico in circa 500 cm.^{3} di acqua tiepida, poi vi si aggiungono gr. 30 di solfato ferroso, gr. 10 di gomma arabica, gr. 2.5 di acido cloridrico (1) sciolti rispettivamente in acqua; si porta il tutto a 1000 cm.^{3} con acqua, si agita bene, poi si lascia depositare per 4 giorni in luogo fresco (10-15°) (se i materiali impiegati erano puri, non si ha deposito sensibile).

(1) Devesi pesare o missurare una quantità di acido cloridrico diluito, di concentrazione nota, che corrisponda a gr. 2.5 di H Cl.

***

Fra tutti gli *Inchiostri*, i migliori e più resistenti all'azione della luce e degli agenti atmosferici, sono quelli a base di acido tannico e gallico, minore resistenza hanno gli inchiostri a base di campeggio e ferro, nessuna resistenza quelli a base di colori di anilina.

Gli *Inchiostri da usarsi per documenti* da conservarsi a lungo devono essere esclusivamente a base di acidi tannico e gallico con l'aggiunta di una quantità giusta di addensante, devono essere scorrevoli, non torbidi, contenere non meno di gr. 4 e non più di 9 gr. di ferro per litro e gr. 25 di acidi tannico e gallico complessivamente per litro; è ammesso per questi inchiostri l'uso di carmino d'indaco o di altre sostanze coloranti per rialzare il tono della scrittura nei primi istanti in cui viene tracciata. Essi non devono fare deposito sino a 15 giorni, e non sviluppare muffe sino a 40 giorni, alle prove di conservabilità; devono dare uno scritto ben netto, che dopo qualche tempo (non più tardi di tre giorni) sia perfettamente nero, asciutto e che resista senza alterarsi sensibilmente ai lavaggi con acqua e con alcool. La loro acidità deve essere giusta e tale che non alteri le penne alle prove alternate durante almeno 10 giorni.

Capitolo XVI.

CUOIO

Si dà il nome di cuoio, in senso generale, al prodotto ottenuto mediante il trattamento della pelle degli animali con opportuni processi (concia) atti a renderla conservabile e ad impartirle speciali proprietà (elasticità, pieghevolezza, ecc.).

I cuoi si distinguono, oltre che secondo l'animale dalla cui pelle provengono, anche a seconda della loro consistenza ed usi, in *Cuoi forti* o Cuoi propriamente detti (da suola, da cinghie) e *Cuoi molli* detti comunemente *Pelli* (da tomaie, per selleria e valigeria, per usi varii). Si distinguono inoltre, secondo il sistema di concia usato, in *Cuoi al tannino, al cromo, all allume, all olio*. Infine, secondo i trattamenti eventualmente subiti dopo la concia, possono aversi cuoi ingrassati, tinti, verniciati.

L'esame completo e sistematico del cuoio, che comprende dei saggi fisici e meccanici (1) e un analisi chimica, si fa principalmente per i cuoi conciati al tannino od al cromo. Nelle pagine seguenti sono indicati i metodi da usarsi per tale esame, premettendo le norme da osservarsi nel prelevamento dei campioni.

Prelevamento dei campioni. – Se si tratta di pelli intere, se ne prende un certo numero (almeno il 5% delle pelli, dalle quali poi, se molto numerose, se ne sceglie un numero più limitato), e da ciascuna di esse si prendono pezzi nelle diverse parti (groppa, culatta, collo, fianchi, ventre), in proporzioni il più possibile corrispondenti all'estensione delle parti stesse (2); se ciò non può farsi, si preleva il campione dalla

(1) Per questi vedasi anche Boulanger: *Essais du cuir* (Mémoires publiés par la Soc. d'encouragement p. l'ind. nation., Paris 1907).

(2) I diversi capitolati prescrivono, nei singoli casi, le proporzioni da osservarsi nel prelevamento.

regione del collo, (linea di unione tra il collo ed il groppone) la quale nella sua composizione e nei caratteri si avvicina più di ogni altra alla media dell'intera pelle.

Quando si deve prelevare il campione da oggetti lavorati (p. es. scarpe), occorre pure prendere un certo numero di oggetti, e da ciascuno prelevare campioni nelle diverse parti in quantità opportunamente scelte, da stabilirsi caso per caso secondo la qualità degli oggetti.

Una parte del campione (circa 100 gr.), da servire per l'analisi chimica (V. oltre), si suddivide poi in piccoli pezzi, indi si riduce per mezzo di una macina adatta in polvere lanosa; o quando ciò non sia possibile, come accade pei cuoi ingrassati, si taglia con un coltello in frammenti molto piccoli. Il campione così preparato si conserva in recipienti ben chiusi.

CUOI AL TANNINO

1. Prove fisiche e meccaniche.

Queste comprendono, oltre all'esame dei caratteri esterni, la determinazione del peso specifico, le prove di resistenza, di permeabilità, ed eventualmente un esame microscopico.

1. Caratteri esterni. – Si esamina anzitutto l'aspetto della superficie del cuoio su ambedue le facce, osservandone la levigatezza e la grana, specialmente dalla parte del fiore, il colore, l'eventuale presenza di macchie, di lesioni (tagli, fori) o altri difetti, e se piegandola su se stessa si screpola e rompe o rimane inalterata.

Si esamina quindi l'aspetto della sezione, osservando se essa appare compatta e omogenea ovvero spugnosa, e se ha colore scuro e uniforme ovvero se presenta linee più chiare parallele alla superficie, che sono spesso indizio di una ineguale distribuzione o incompleta penetrazione della materia conciante.

L'esame della sezione può farsi meglio tagliando delle striscie lunghe 2 o 3 cm., larghe 2 mm., e dello spessore di 0.5 mm. fra due tagli normali allo spessore della pelle, immergendole per 15 minuti in acido acetico al 20% ed osservandone quindi l'aspetto: le sezioni di cuoi ben conciati non appaiono trasparenti e si rigonfiano poco ed uniformemente, mentre quelle di cuoi mal conciati si rigonfiano notevolmente nelle parti che non hanno perfettamente assorbito la materia tannica, onde la superficie non appare più uniforme, ed osservate per trasparenza presentano una striscia chiara e lucente nella parte centrale (1):

(1) Per tagliare le sezioni dello spessore indicato e per osservarle più facilmente si sono anche costruiti appositi apparecchi.

2. Peso specifico. – Si può determinare tagliando nel cuoio un quadrato di circa 10 cm. di lato, misurandone esattamente le dimensioni, e lo spessore in diversi punti per mezzo di un calibro micrometrico, ricavandone lo spessore medio e calcolandone quindi il volume. Il peso specifico è dato allora dal quoziente del peso in grammi del pezzo saggiato per il suo volume in centimetri cubi.

Un altro metodo consiste nel tagliare una striscia di cuoio di 25-30 cm. di lunghezza e di 1-2 cm. di larghezza, ed immergerla, dopo averla pesata, in un cilindro graduato contenente mercurio, tenendovela in qualche modo bene immersa; l'aumento di volume del mercurio indica il volume del pezzo saggiato, dal quale, conoscendone anche il peso, si calcola il peso specifico.

È da avvertire che il contenuto del cuoio in acqua influisce notevolmente sul peso specifico; onde per avere risultati concordanti occorre determinare l'umidità del cuoio in esame, e riportare il peso del pezzo adoperato a un contenuto normale di umidità (18%), onde calcolare il peso specifico. Anche il contenuto in sostanze grasse può influire notevolmente sul peso specifico.

Infine si noti che il peso specifico varia secondo le regioni della pelle in cui è preso il campione; onde è bene determinarlo su pezzi presi in diverse parti, e fare la media dei risultati.

3. Prove di resistenza. – Si fanno specialmente prove di *trazione*, per le quali si adopera un dinamometro del genere di quello che serve per le prove sui tessuti, saggiando delle striscie di cuoio di lunghezza e larghezza determinate (di solito 1-2 cm. di larghezza secondo la qualità e lo spessore). Si determina la resistenza di rottura e l'allungamento, esprimendo la prima in kg. per mm.^{2} di sezione e il secondo in percento della lunghezza delle striscie.

In qualche caso possono farsi anche prove di resistenza alla *compressione*.

È poi importante la prova di *flessibilità*, che si fa piegando ad arco una striscia di cuoio, col fiore all'esterno, dapprima con un diametro uguale a 10 volte lo spessore, poi eventualmente con diametri minori (possono servire a tal uopo dei rulli cilindrici di diversi diametri, sui quali si avvolge la striscia da saggiare), ed osservando se il cuoio si crepola, e se le fenditure sono più o meno profonde.

4. Prove di permeabilità. – Hanno lo scopo di riconoscere la maggiore o minore facilità con cui il cuoio si lascia penetrare dall'acqua, e possono eseguirsi in vari modi, fra i quali sono da ricordare i seguenti.

1° Si determina il peso di acqua assorbito per imbizione da un dato peso di cuoio. A tal uopo un pezzo del cuoio in esame, previamente pesato (di circa 20 gr.), si pone in una capsula piatta e vi si versa acqua

fino a ricoprirlo completamente; ad intervalli successivi di un'ora si toglie dall'acqua, si asciuga accuratamente all'esterno, si pesa e si immerge di nuovo, finchè non si ha più ulteriore aumento di peso. Il peso dell'acqua assorbita si riferisce, per avere risultati confrontabili, a 100 di cuoio con umidità normale (18%), il che è facile avendo prima determinato l'umidità nel campione.

2° Si determina il tempo necessario perchè il cuoio in esame venga, in determinate condizioni, attraversato dall'acqua. Può servire a ciò un apparecchio semplicissimo (1), formato da un cilindro metallico aperto, alto circa 60 cm., alla cui estremità inferiore si può adattare, per mezzo di un anello con viti di pressione, un disco del cuoio in esame, in modo che chiuda perfettamente il cilindro formandone il fondo. Il cuoio deve essere disposto col fiore verso l'interno del cilindro, e deve essersene prima misurato lo spessore. Si riempie il cilindro di acqua distillata per un'altezza di 50 cm., e lo si lascia a sè, sospeso ad un sostegno, finchè l'acqua avendo attraversato il cuoio comincia a sgocciolare; il risultato si esprime indicando il tempo trascorso e lo spessore del cuoio adoperato.

5. Esame microscopico. – Può dare in qualche caso utili indicazioni, e si eseguisce, sia osservando a luce riflessa e con moderato ingrandimento la superficie del cuoio, per riconoscervi la grana caratteristica di ciascuna qualità di prodotto e gli eventuali difetti, sia osservando per trasparenza le sezioni sottilissime, ottenute con un rasoio sopra un frammento di cuoio indurito per immersione in alcool metilico. Le sezioni possono eventualmente essere colorite tenendole per 24 ore in una soluzione diluita di picrocarmino, e si osservano in acqua glicerinata. Esse, nei cuoi ben conciati, presentano negl'interstizi fra le fibre, degli ammassi oscuri e brillanti; le materie estranee eventualmente adoperate per caricare il cuoio si scorgono spesso agglomerate tra le fibre stesse; col picrocarmino le fibre elastiche si colorano in giallo canario, il tessuto connettivo e i nuclei cellulari in rosso. In ogni caso è bene eseguire l'esame microscopico di confronto con campioni di natura nota.

2. Analisi chimica.

Le determinazioni principali da eseguirsi sul cuoio sono quelle dell'umidità, delle ceneri, della sostanza grassa, delle sostanze solubili in acqua (tannanti e non tannanti), delle sostanze azotate (sostanza dermica); dai risultati di esse si calcolano poi le sostanze tannanti combinate e la sostanza cuoiosa propriamente detta, ed inoltre il coeffi-

(1) Vedi CASABURI, *Cuoio genuino e cuoio adulterato;* Caserta, 1914.

ciente di rendimento e il grado di tannaggio. Altre determinazioni che possono occorrere sono quelle degli zuccheri, dell'acido solforico libero, della calce e dell'allumina, del cromo ecc. (nelle ceneri).

In quanto al modo di esprimere i risultati dell'analisi, dopo determinata l'umidità, gli altri componenti si sogliono rapportare a percento di sostanza contenente una percentuale di umidità, considerata come normale (18% pei cuoi non ingrassati; V. oltre). In qualche caso può essere anche richiesto di riferire i risultati alla sostanza secca, e, pei cuoi ingrassati, talora alla sostanza secca e priva di grasso.

I metodi da adoperare per tale analisi sono i seguenti:

1. Determinazione dell'umidità. – Si fa seccando 5-10 gr. di cuoio, finamente suddivisi, a 100-105° fino a peso costante, e rapportando la perdita di peso a percento del cuoio esaminato.

Per i cuoi ingrassati, questa determinazione è soggetta a una causa d'errore per l'ossidazione che alcuni grassi subiscono quando siano riscaldati a lungo in contatto dell'aria: in tal caso, volendo risultati rigorosamente esatti, bisogna operare l'essiccamento nel vuoto o in corrente di anidride carbonica.

2. Determinazione ed esame delle ceneri. – In una capsula si carbonizzano cautamente gr. 5-10 di sostanza, poi si calcinano senza oltrepassare il rosso scuro, e con l'aggiunta di un poco di nitrato ammonico per facilitare la combustione. Spesso con questo metodo è difficile ottenere il completo incenerimento; in tal caso è preferibile pesare il cuoio ridotto in piccoli pezzi, e gettarlo, un pezzetto alla volta, in un crogiuolo già scaldato al rosso scuro, attendendo ogni volta che un pezzetto sia bruciato prima di aggiungerne un altro (1).

Se le ceneri sono abbondanti, è opportuno farne l'analisi qualitativa. Le ceneri del cuoio genuino conciato al tannino constano essenzialmente di carbonato di calcio, con tracce di ferro e di fosfati; se il cuoio è tinto possono riscontrarsi metalli provenienti da mordenti adoperati nella tintura (stagno, rame, ferro, cromo, alluminio); lo stagno può anche provenire dall'imbianchimento mediante cloruro stannoso. Piccole quantità di silicati (talco, caolino), possono essere state adoperate per l'appretto del cuoio. Infine altre sostanze minerali (sali di bario, di magnesio, di piombo, cloruro sodico) possono essere state aggiunte come carica per aumentare il peso. L'analisi quantitativa completa

(1) Quando abbiasi da eseguire un analisi accurata delle sostanze minerali del cuoio, meglio è bruciarne la sostanza organica con acido nitrico nel modo seguente: gr. 2, 5 - 3 di cuoio finamente tagliuzzato si attaccano in un palloncino con 10-15 cm.^{3} di acido nitrico concentrato, quindi cessato lo sviluppo dei vapori nitrosi si riscalda su piccola fiamma, continuando ad aggiungere a piccole porzioni una miscela di acido nitrico e solforico, sino a che il liquido acido rimane completamente schiarito. Nel liquido si ricercano le sostanze minerali coi soliti procedimenti dell'analisi qualitativa.

delle ceneri è raramente necessaria; può però talvolta occorrere le determinazioni in esse della *calce*, e dell'allumina (per constatare se il cuoio è stato conciato, oltre che al tannino, con allume come in alcune concie combinate) che si eseguiscono coi metodi dell'analisi minerale.

3. Determinazione ed esame delle sostanze grasse. – Si fa estraendo 10-20 gr. di cuoio, finemente diviso o ridotto in polvere, in un apparecchio ad estrazione, con solfuro di carbonio o con etere di petrolio; terminata l'estrazione si distilla la maggior parte del solvente, si evapora il residuo a bagnomaria in una capsula tarata, e si secca in stufa a 100-105° fino a peso costante.

È da avvertire però che alcune sostanze grasse, come il dégras, non si sciolgono completamente nei solventi.

Se le sostanze grasse sono in quantità notevole, è opportuno esaminarle determinandone i caratteri (V. al capitolo Sostanze grasse), per riconoscerne la natura.

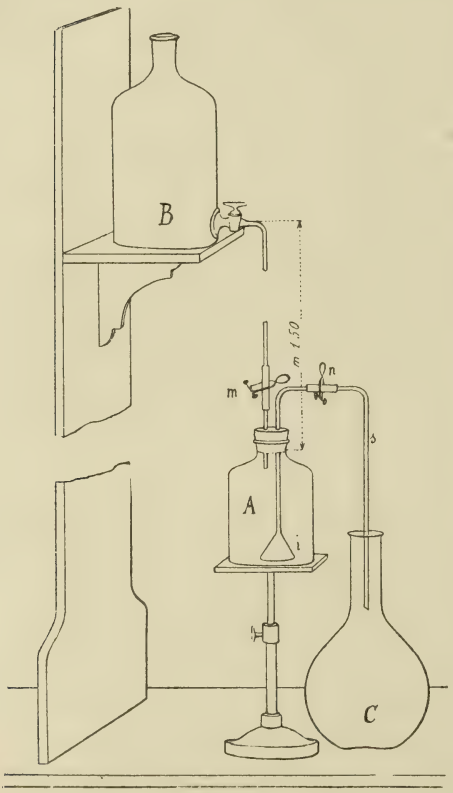

Fig. 74.

4. Determinazione delle sostanze solubili. – *a*) Il metodo generalmente indicato per questa determinazione è il seguente. Si estrae il grasso da 20 gr. di cuoio (V. la determinazione precedente); il cuoio così sgrassato, e asciugato all'aria per eliminare il solvente, si lascia per 12 ore in contatto con circa 200 cm.³ di acqua a temperatura ordinaria, indi si continua l'estrazione con acqua per 1½-2 ore, fino al volume di un litro. Può servire a tale scopo un apparecchio a spostamento, come quello raffigurato quì di sopra (fig. 74), il quale è formato da una boccia a collo largo *A* della capacità di 200 cm.³, chiusa da un tappo attraversato da due tubi di vetro: uno di questi oltrepassa appena la superficie inferiore del tappo, e all'esterno si può collegare, mediante un tubo di

gomma chiudibile con una pinza *m*, alla tubulatura laterale di una bottiglia *B*, sovrastante di circa un metro e mezzo, piena d'acqua; l'altro tubo arriva fin quasi al fondo della boccia, ove termina dilatato ad imbuto, *i*, e all'esterno è ripiegato e si può congiungere, mediante un tubo di gomma munito di pinza *n*, ad un altro tubo *s* in modo da formare un sifone, che va a pescare in un pallone graduato di un litro *C*. Dopo aver chiuso l'estremità dilatata del tubo *i* con garza o mussolina, si pone nella boccia la sostanza e l'acqua; trascorse 12 ore si aprono le pinze *m* ed *n*; in tal modo, per la pressione dell'acqua, il liquido contenuto nella boccia *A* passa nel pallone graduato *C*, mentre nuova acqua entra nella boccia; si continua l'operazione regolando la velocitá di afflusso e di efflusso in modo da raggiungere il volume di un litro nel tempo prescritto.

Della soluzione acquosa ottenuta, dopo averla filtrata, si prelevano 200 cm.^{3} (corrispondenti a 4 gr. di cuoio), si evaporano a bagno-maria, si secca il residuo a 100° e si pesa: esso rappresenta le *sostanze solubili totali* ossia la *perdita al lavaggio*. Indi si incenerisce il residuo secco suddetto e si pesano le ceneri, che rappresentano le *sostanze minerali solubili* o *ceneri solubili* (delle quali si fa eventualmente l'esame qualitativo); per differenza si hanno le *sostanze organiche solubili*.

Altri 500 cm.^{3} della soluzione acquosa filtrata corrispondenti a 10 gr. di cuoio) si concentrano, riducendoli al volume di 125 cm.^{3}, e su questi si fa la determinazione delle *sostanze solubili non tannanti* mediante la polvere di pelle, procedendo come è stato indicato al Cap. Prodotti tannici (V pag. 637). Sottraendo da esse le sostanze minerali solubili, si hanno le *sostanze organiche solubili non tannanti*.

Infine la differenza tra le sostanze solubili totali e le sostanze solubili non tannanti dà le *sostanze solubili tannanti* ossia il *tannino non combinato* alla pelle.

b) Un procedimento più rapido, che dà risultati abbastanza concordanti con quelli ottenuti col metodo sopra descritto, e che perciò si può seguire con vantaggio nei casi usuali, è il seguente. Si estrae il grasso da 10 gr. di cuoio finemente diviso (V. la determinazione precedente, n. 3); il cuoio sgrassato, e asciugato all'aria, si introduce in un pallone da un litro, vi si aggiungono 500 cm.^{3} di acqua distillata, si chiude con un tappo, e si agita di tempo in tempo durante circa 24 ore. Indi si filtra per filtro asciutto, si evaporano 100 cm.^{3} del filtrato a bagno-maria in capsula tarata, si secca il residuo a 100° e si pesa (sostanze solubili totali); poi si incenerisce e si pesa di nuovo (ceneri solubili); per differenza si hanno le sostanze organiche solubili. Sopra un'altra parte aliquota del filtrato si possono determinare le sostanze non tannanti e tannanti (V. sopra).

5. Determinazione della sostanza dermica, del tannino combinato e della sostanza cuoiosa. – La *sostanza dermica,* cioè la *sostanza azotata* costituente la pelle, si ricava dal contenuto del cuoio in azoto (1), che si determina col metodo Kjeldahl-Ulsch (V. Vol. I, pag. 224), adoperando gr. 0.6 di cuoio finamente suddiviso. Dalla percentuale di azoto si risale a quella di sostanza dermica, ritenendo che 100 parti di questa contengano in media 17,8% di azoto nelle pelli di bovini, di cavallo, di maiale; 17.4% in quelle di capra, cervo, renna; 17.1% in quelle di montone. Ossia, 1 di azoto corrisponde, nel primo caso, a 5.62; nel secondo a 5.75; nel terzo a 5.85 di sostanza dermica.

Ciò fatto, ed avendo già i dati delle determinazioni fatte in 1, 2, 3, 4, si ottiene il *tannino combinato* per cento, sottraendo da 100 la somma delle percentuali dell'umidità (posta uguale a 18 se gli altri componenti sono riferiti alla sostanza con umidità normale), delle ceneri, dei grassi, delle sostanze organiche solubili e della sostanza dermica ottenute come sopra.

Infine la somma della sostanza dermica e del tannino combinato dà la *sostanza cuoiosa* o cuoio puro propriamente detto.

Per controllo, si può anche avere direttamente la sostanza cuoiosa pesando il cuoio rimasto dall'estrazione delle sostanze grasse e di quelle solubili (V. indietro ai n. 3 e 4) dopo averlo spremuto e seccato a 100-105°, rapportando il peso trovato a 100 parti di sostanza (con umidità normale) e sottraendone la percentuale delle ceneri già diminuita a sua volta di quella delle ceneri solubili.

Si può infine calcolare il *tannino totale,* che è la somma del tannino combinato, determinato come sopra, e di quello non combinato, determinato come è detto in 4.

6. Calcolo del coefficiente di rendimento e del grado di tannaggio. – Il *coefficiente di rendimento* è il peso di cuoio (con umidità normale) che proviene da 100 parti di sostanza dermica. Se d è la percentuale di sostanza dermica (riferita al cuoio con umidità normale), il coefficiente di rendimento è dato da $\frac{10000}{d}$.

Il grado *di tannaggio* o *di concia* indica il tannino combinato a 100 parti di sostanza dermica; se d è la percentuale di questa e t quella del tannino combinato, il grado di tannaggio è espresso da $\frac{100\,t}{d}$.

7. Determinazione degli zuccheri. – Questa si fa specialmente quando le sostanze organiche solubili sono in quantità notevole, e so-

(1) Ciò semprechè non vi siano presenti altre sostanze azotate, oltre la sostanza dermica, come ad es. colla e simili, le quali si aggiungono talora ai cuoi insolubilizzandole con tannino onde aumentarne il peso (Vedasi *Ann. des falsifications,* X, 1917, pag. 536).

pratutto quando in esse le sostanze non tannanti sono in quantità superiore alle tannanti, in modo da far sospettare un'adulterazione con sostanze zuccherine o con sostanze che ne contengono, p. es. con sciroppi di glucosio, maltoli, melazzo, ecc.

Si può adoperare per la determinazione una soluzione acquosa preparata come nella determinazione delle sostanze solubili (gr. 20 di cuoio con un litro d'acqua). Per la determinazione degli zuccheri riducenti, si prendono 400 cm.^{3} della detta soluzione, si concentrano, indi si portano esattamente al volume di 100 cm.^{3}. Questi si trattano con 10 cm.^{3} di acetato basico di piombo, si agita, si lascia riposare per un quarto d'ora e si filtra per filtro asciutto; a 50 cm.^{3} del filtrato (che non deve precipitare per ulteriore aggiunta di acetato di piombo) si aggiungono 5 cm.^{3} di soluzione di solfato sodico di concentrazione corrispondente a quella dell'acetato di piombo, si agita, si lascia depositare e si filtra di nuovo. Il filtrato serve alla determinazione col liquido di Fehling, che si può fare per pesata o volumetricamente coi noti metodi (V. Zuccheri, Metodi generali, pag. 86 e 90). Le sostanze riducenti presenti possono essere costituite da glucosio, maltosio, ecc.; ma il risultato si calcola come glucosio (1).

Se è presente saccarosio (melazzo), questo si può determinare sottoponendo all'inversione un'altra porzione del liquido filtrato dopo trattamento col solfato sodico (eventualmente si partirà da una maggiore quantità, per es. da 800 cm.^{3}, di soluzione primitiva), determinandovi nuovamente gli zuccheri riducenti col liquido di Fehling e calcolando la differenza fra le due determinazioni come zucchero invertito; questo moltiplicato per 0.95, dà il saccarosio.

Quando si voglia soltanto accertare che il cuoio in esame non contenga più di una data quantità di sostanze riducenti (per esempio più di 1.5 o di 2%), si può limitarsi a un saggio sommario, operando come segue: gr. 30 di cuoio si esauriscono con acqua calda, filtrando per tela e lavando e spremendo il cuoio; la soluzione si concentra, si tratta con la quantità necessaria di acetato basico di piombo, poi con solfato sodico fino a precipitazione completa, si porta a 100 cm.^{3} e si filtra. Sul filtrato si procede a una titolazione col liquido di Fehling: se 10 cm.^{3} di questo (diluiti con 40 cm.^{3} di acqua) sono ridotti completamente da 11 cm.^{3} del filtrato, il cuoio contiene più di 1.5% di sostanze riducenti; se sono ridotti da 8.25 cm.^{3} del filtrato stesso, ne contiene più di 2%.

---

(1) Se vi è aggiunta di glucosio, questo è generalmente adoperato sotto forma di sciroppi, contenenti anche destrina, onde il potere rotatorio del liquido filtrato è notevolmente maggiore di quello calcolato per il glucosio trovato (V. Cap. Zuccheri).

8. Determinazione dell'acido solforico libero. – Questa determinazione presenta molte difficoltà e incertezze perchè, oltre all'acido solforico eventualmente adoperato nella preparazione, ed oltre ai solfati neutri che possono essere contenuti nel cuoio, è da tener presente che può formarsi acido solforico dallo zolfo contenuto nella sostanza dermica, da sostanze coloranti contenenti zolfo, da olii o grassi solforati. Per la determinazione dell'acido solforico libero sono stati indicati vari metodi fra i quali sono da ricordare i seguenti.

a) Metodo di Balland e Maljean. – Consiste nel determinare l'acido solforico totale e quello combinato, e ricavare per differenza l'acido solforico libero. Per determinare l'acido solforico totale, si bagnano in una capsula di platino 10 gr. di cuoio con 10 cm.^{3} di soluzione di carbonato sodico al 10%, aggiungendo anche un poco di nitrato potassico; si secca a leggero calore, s'incenerisce cautamente, si riprende il residuo con acqua calda aggiungendo acqua di bromo e acido cloridrico, si filtra, si lava il residuo con acqua, e nel filtrato si determina l'acido solforico precipitandolo con cloruro di bario e calcolandolo come SO_3.

Si determina poi l'acido solforico combinato ,incenerendo altri 10 gr. di cuoio senza aggiunta di soda e nitro, e procedendo poi come sopra.

Per avere l'acido solforico libero (calcolato in SO_3), si fa la differenza fra i due risultati, e da essa si sottrae inoltre 0.14% (riferito al cuoio con umidità normale), quantità media di SO_3 proveniente, nella determinazione dell'acido solforico totale, dall'ossidazione dello zolfo della sostanza dermica. È inutile avvertire che se sono presenti i solfati di alluminio, di cromo e ferrico, essi nella determinazione dell'acido solforico combinato perdono l'anidride solforica trasformandosi in ossidi: in tal caso, per avere risultati esatti, occorre calcinare fortemente fino a decomposizione completa dei solfati suddetti, dosare poi nelle ceneri ottenute gli ossidi rispettivi, e sottrarre dall'acido solforico libero risultante anche l'SO_3 corrispondente agli ossidi così trovati.

Questo metodo, benchè spesso consigliato, non è scevro d'inconvenienti, oltre a quello di essere eccessivamente lungo e complicato.

b) Metodo di F. Jean. – Una quantità pesata di cuoio si esaurisce, in un apparecchio di estrazione, con alcool assoluto, al quale si aggiunge un poco di carbonato sodico per saturare l'acido; indi si distilla l'alcool, si porta a secco, si riprende con acqua e acido cloridrico, e si precipita con cloruro di bario, calcolando il risultato in SO_3 (1).

(1) Secondo Nicolardot (*Ann. des Falsifications*, VII, 1914, pag. 195) si può anche estrarre l'acido solforico libero mediante l'ebollizione con acqua. In tal caso conviene operare in presenza di carbonato di bario; il residuo insolubile si tratta con acido cloridrico, e si pesa il solfato di bario rimasto indisciolto, che corrisponde all'acido solforico libero.

***

Un *buon cuoio al tannino* deve avere un colore uniforme e tipico a seconda della qualità delle materie tanniche adoperate nella concia; deve presentare superficie liscia, lucida, senza macchie, lesioni od altri difetti; la sua sezione deve apparire compatta, omogenea e di colore uniforme. Il peso specifico può variare notevolmente, ma nei buoni cuoi da suola e da cinghie è abitualmente di 1-1.1; un peso specifico minore può essere indizio di cattiva preparazione, ed uno troppo elevato (talora 1.2-1.3) può essere causato dall'aggiunta di sostanze estranee (carica).

La *resistenza alla trazione* nei cuoi da suola è di solito di 2-3 kg. per mm.^{2}, e dovrebbe essere almeno di 3 kg. nei buoni cuoi da cinghie; questi ultimi sono tanto migliori quanto minore è l'allungamento alla trazione. Alla prova di piegatura il cuoio non deve alterarsi nè screpolarsi se curvato con diametro decuplo dello spessore.

I cuoi ben conciati *non assorbono acqua* se non in piccola quantità; invece i cuoi di cattiva qualità assorbono talora un peso d'acqua anche molto superiore al peso del cuoio stesso. Inoltre i cuoi sono da ritenersi tanto migliori quanto più tempo resistono al saggio di penetrazione dell'acqua.

In quanto alla *composizione chimica*, l'umidità media o normale nei cuoi non ingrassati si può ritenere del 18%, con variazioni sino a $\pm$ 2.5%, secondo le condizioni atmosferiche; però nelle stagioni asciutte e nei climi caldi l'umidità può scendere anche notevolmente sotto queste cifre. L'umidità media o normale a dei cuoi ingrassati è data dalla formula

$$a = \frac{1800\ (100 - g)}{8200 + 18\ (100 - g)}$$

ove g è la percentuale di grasso nella sostanza secca; e le variazioni possono essere di $\pm$ 2%.

La quantità di *ceneri* varia, nei cuoi genuini, da 0.3 a 2%, ed è in media intorno a 1%; quando si avvicina al 2 (1.5 — 2%) vi è sospetto che nella preparazione della pelle non sia stata bene eliminata la calce, o che siano state adoperate sostanze minerali per l'appretto della pelle; se la quantità supera il 2%, si ha motivo per ritenere che vi sia stata adulterazione (carica) con sostanze minerali. Ciò è poi confermato dalla composizione delle ceneri stesse. Per quanto riguarda la calce, essa nei cuoi ben lavorati raramente oltrepassa 0.25%, e può arrivare a 0.5 se la pelle è stata scalcinata mediante l'acido solforico.

Le *sostanze grasse* sono di solito contenute nei cuoi non ingrassati in quantità di 0.2-1%, al più 1.5%; eccetto per alcune sorta di pelli, come quelle di pecora e di cinghiale, in cui possono arrivare anche a 3-6%. I cuoi leggermente oliati nella rifinitura possono contenere circa 3% di grassi; infine quelli ingrassati, per cinghie o per tomaie, contengono quantità di grassi assai variabili, che possono in qualche caso raggiungere e superare il 30-35%.

Le *sostanze solubili in acqua* possono essere in quantità assai diversa secondo la qualità del cuoio e il modo di concia adoperato (da 3 a 20%, riferite al cuoio con umidità normale), e vi è molta disparità di opinioni sul limite massimo della quantità di esse che è da tollerarsi; secondo alcune prescrizioni, un buon cuoio non ingrassato non dovrebbe contenere più di 7.5% di sostanze organiche solubili, delle quali almeno due terzi tannanti. In ogni caso però, nei cuoi genuini, le sostanze solubili tannanti sono in quantità almeno uguale, e spesso notevolmente superiore, a quelle non tannanti; queste ultime poi devono essere quasi del tutto organiche, e fra esse non devono trovarsi zuccheri, che sono da ritenersi aggiunti per frode (carica), all'infuori di una piccolissima quantità di sostanze riducenti provenienti dalle sostanze tanniche adoperate (di solito 0.25% circa, ma generalmente è tollerato un contenuto in sostanze riducenti fino a 1.5-2% (1). D'altra parte un conte-

(1) Si tenga però presente che queste quantità tollerate di sostanze riducenti, se sono costituite da veri zuccheri, possono essere indizio di presenza di maggiori quantità di destrine.

TABELLA LIII.

Esempi di analisi di cuoi da suola.

QUALITA'	Umidità	Ceneri	Grassi	Sostanze solubili			Sostanza cuoiosa			Sostanze riducenti il Fehling	Coefficiente di rendimento	Grado di tannaggio	AUTORE
				Tannanti	Non tannanti	Totale	Sost. dermica	Tannino combinato	Totale				
Inglese, concia senza estratto	17.08	0.59	0.84	—	—	20.00	35.37	26.40	61.77	—	—	74.6	Parker
Id. id. id. .	16.80	0.72	0.92	—	—	18.40	34.90	28.70	63.60	—	—	82.2	id.
Inglese (ovest), concia senza estratto .	17.22	0.86	1.09	—	—	20.20	35.00	26.32	61.32	—	—	75.2	id.
Francese, concia senza estratto alla quercia pura . .	18.08	0.76	0.11	—	—	7.28	42.60	31.73	74.33	—	—	74.4	id.
Id. id. id. .	18.60	0.58	0.42	—	—	7.04	43.20	30.62	73.82	—	—	70.9	id.
Inglese, concia mista	15.60	1.02	0.80	—	—	16.60	35.60	31.10	66.70	—	—	87.3	id.
Id. id. id. .	16.52	0.99	1.10	—	—	18.20	34.70	29.20	63.90	—	—	84.1	id.
Id. id. id. .	16.80	0.85	0.90	—	—	18.85	36.10	27.10	63.20	—	—	75.0	id.
Id. id. id. .	14.12	0.94	0.81	—	—	22.92	37.30	24.65	61.95	—	—	66.0	id.
Francese, id. id. .	15.80	1.40	1.40	—	—	18.10	36.00	28.48	64.48	—	—	79.1	id.
Id. id. id. .	16.45	1.62	1.10	—	—	17.80	35.60	28.90	64.50	—	—	88.1	id.
Id. id. id. .	16.34	1.31	0.95	—	—	17.50	39.20	25.80	65.00	—	—	65.8	id.
Concia alla quercia pura	18.00	0.33-0.74	0.13-1.34	1.94-5.01	1.16-4.22	—	41.74-49.02	27.78-32.39	—	0–0.39	204–240	58.1-77.1	Jettmar
Tedeschi (del nord) .	18.00	0.47-0.73	0.16-0.83	4.56-6.72	2.47-5.12	—	35.68-41.34	30.88-34.26	—	0.16-0.36	242–280	74.8–93.3	id.
Italiano	18.00	0.80	0.50	5.20	1.60	6.80	43.16	30.74	73.90	—	230	71	Baldracco
Id.	18.00	0.77	0.40	8.32	2.29	10.61	40.78	29.44	70.22	0.14	245	72	id.

nuto eccessivamente elevato in sostanze solubili tannanti può indicare una carica del cuoio con estratti tannici (sopraconcia).

Le percentuali di *sostanza dermica* e *di tannino combinato* variano molto a seconda delle qualità dei cuoi e del modo di concia; in generale i cuoi da suola genuini contengono 60-75% di sostanza cuoiosa (secondo alcune prescrizioni, almeno 72% nei buoni cuoi non ingrassati), nella quale il tannino combinato è sempre in quantità minore della sostanza dermica, onde il grado di tannaggio è inferiore, e spesso di molto, a 100.

Il contenuto in *acido solforico libero* è molto importante, per gli effetti nocivi che esso può portare alla resistenza e alla conservabilità del cuoio e degli oggetti con esso fabbricati. Un cuoio genuino non dovrebbe contenere acido solforico libero, se non, tutt'al più, in tracce minime; si può però tollerarne una piccola quantità (fino a 0.1% secondo alcuni, fino a 0.3% secondo altri). Tuttavia è da tenere presente che, stante l'incertezza dei metodi dati per questa determinazione, i limiti eventualmente fissati hanno valore solo in quanto è stabilito il metodo analitico da seguire.

Nella tabella LIII a pag. 670 sono riportate le analisi di alcuni cuoi da suola genuini.

CUOI AL CROMO

1. Prove fisiche e meccaniche.

Si esaminano i caratteri esterni (colore ed aspetto della superficie e della sezione), e si determinano il peso specifico, la resistenza e la permeabilità procedendo come pei cuoi al tannino.

2. Analisi chimica.

L'analisi dei cuoi al cromo comprende le determinazioni qui appresso indicate.

1. Determinazione dell'umidità. – Si eseguisce come nei cuoi al tannino.

2. Determinazione delle ceneri. – Si eseguisce come nei cuoi al tannino, eventualmente adoperando una minore quantità di sostanza. È da avvertire però che il risultato non esprime il vero contenuto del cuoio in sostanze minerali, perchè gli acidi combinati agli ossidi di cromo e di alluminio vengono eliminati nella calcinazione.

L'esame qualitativo delle ceneri svela l'eventuale aggiunta di sostanze minerali estranee (carica).

3. Determinazione dell'ossido di cromo e dell'allumina. – In uno spazioso crogiuolo di platino si incenerisce una quantità pesata di sostanza (2-5 gr.); le ceneri ottenute si mescolano accuratamente, nel crogiuolo stesso, con una quantità circa 10 volte maggiore di un miscuglio di carbonato sodico secco (2 p.) e nitrato potassico (1 p.), o anche di carbonato sodico (15 p.), carbonato potassico (5 p.) e clorato potassico (1 p.), e si scalda a crogiuolo coperto, dapprima su una piccola

fiamma, poi per un quarto d'ora alla soffieria. Dopo raffreddamento si riprende con acqua bollente, si filtra, e si porta il filtrato al volume di 250 cm.^{3}.

In 100 cm.^{3} di questa soluzione si riduce l'acido cromico mediante ebollizione prolungata con acido cloridrico e un poco di alcool, indi si precipitano l'ossido di cromo e l'allumina con ammoniaca, raccogliendo e pesando il precipitato ($Cr_2O_3 + Al_2O_3$) nel solito modo.

Altri 100 cm.^{3} della soluzione si trattano con 5-10 cm.^{3} di acido cloridrico concentrato e con 10 cm.^{3} di soluzione di ioduro potassico, e si titola l'iodio reso libero con soluzione titolata di tiosolfato sodico in presenza di salda d'amido, calcolando dal risultato l'*ossido di cromo*. L'*allumina* si ha poi per differenza fra le due determinazioni.

4. Determinazione delle sostanze grasse e dello zolfo libero. – Per la determinazione dei grassi si procede come è stato detto pei cuoi al tannino, usando per l'estrazione solfuro di carbonio esente da zolfo. Se il cuoio contiene zolfo libero, questo si trova insieme alla sostanza grassa così estratta. In tal caso questa, dopo averla pesata, viene ossidata cautamente in una capsula di platino con acido nitrico fumante, fino a soluzione completa; indi si evapora l'acido a bagno maria, si neutralizza il residuo con soluzione concentrata di carbonato sodico, si porta a secco e si calcina il residuo.

Quindi si riprende con acqua, si acidifica con acido cloridrico, si completa l'ossidazione facendo bollire con un poco d'acqua di bromo, e si precipita con cloruro di bario. Dal peso del solfato di bario si calcola lo *zolfo*, il quale deve poi essere sottratto dal peso della *sostanza grassa* trovato prima.

5. Determinazione degli alcali e dell'acido solforico totale. – Il cuoio privato dei grassi con l'operazione precedente viene seccato e pesato; di esso si prende una parte aliquota (circa 5 gr.), si tratta con 50 cm.^{3} di acido nitrico fumante, e si lascia a sè a temperatura ordinaria fino a soluzione completa, che richiede 12-24 ore; eventualmente si può accelerare la soluzione scaldando moderatamente verso la fine della reazione. Si evapora quindi la maggior parte dell'acido e si porta con acqua al volume di 500 cm.^{3}.

In 200 cm.^{3} della soluzione stessa si determina l'*acido solforico totale* mediante precipitazione col cloruro di bario, calcolandolo come SO_3. È da avvertire però che nell'acido solforico così trovato è compreso anche quello proveniente dallo zolfo libero e dallo zolfo della sostanza dermica.

Altri 200 cm.^{3} di soluzione servono alla determinazione degli *alcali;* a tale scopo si evaporano a secco, si calcina leggermente il residuo, si riprende con acqua e acido cloridrico, si eliminano i metalli non alcali-

ni con ammoniaca e con carbonato ammonico (1); il filtrato si porta a secco con aggiunta di poco acido solforico; si calcina il residuo per scacciare i sali ammonici, e si pesa: si hanno così i solfati di sodio e potassio complessivamente. Quando sia richiesta la determinazione separata dei due alcali, questa può farsi coi soliti metodi dell'analisi minerale.

6. Determinazione del cloro. – In una capsula di platino si trattano 3-5 gr. di cuoio con 25 cm.^{3} di soluzione di carbonato sodico puro al 10%; si evapora a secco e si incenerisce il residuo; si riprende con acqua, si neutralizza con acido nitrico, e si determina il cloro per pesata o volumetricamente coi noti metodi.

7. Determinazione della sostanza dermica. – Si fa mediante una determinazione di azoto come nei cuoi al tannino, adoperando gr. 0.5 di sostanza.

***

I *cuoi al cromo* si distinguono generalmente da quelli al tannino per il colore verde bluastro della sezione; il loro peso specifico è di solito un poco minore di quello dei cuoi al tannino, ed è invece maggiore la resistenza alla trazione (fino a 7-8 kg. per mm.^{2}) e alla piegatura e quella all'azione dell'acqua.

Riguardo alla *composizione chimica*, il contenuto medio in umidità è intorno al 15%; le ceneri raggiungono spesso il 10-15%, e l'ossido di cromo 2-5%. Il contenuto in sostanza dermica è maggiore che nei cuoi al tannino, potendo variare da 56 a 75% circa.

---

(1) Se vi è presente magnesia, ciò che sarà già noto dall'analisi qualitativa, si aggiunge un po' di idrato di bario eliminando poi per filtrazione il precipitato, prima di aggiungere il carbonato ammonico.

Capitolo XVII.

SOSTANZE COLORANTI ORGANICHE

Le sostanze coloranti organiche possono essere *naturali* o *sintetiche* (*artificiali*).

Le prime derivano per la maggior parte dalle piante (*Colori vegetali*), e possono essere contenute nei legni (per esempio: *Campeggio, Legno del Brasile, Sandalo rosso, Legno giallo, Scotano*), nelle cortecce (*Quercitrone*), nelle radici (*Robbia, Curcuma*), nelle foglie (*Indaco, Guado*), nei fiori (*Cartamo*), nei frutti (*Grani gialli, Oriana*), in alcuni licheni (*Oricello*). Molto più limitati sono i *Colori animali* (*Cocciniglia, Chermes*).

Le *Sostanze coloranti organiche sintetiche*, costituiscono la grande categoria delle sostanze anche dette *Colori derivati dal catrame*, o più brevemente *Colori del catrame*.

È da avvertire che, come è noto, alcuni colori vegetali, quali l'alizarina (dalla robbia) e l'indaco, sono ormai preparati artificialmente, e vanno quindi considerati tanto fra i colori naturali che fra quelli organici sintetici.

Nei paragrafi che seguono si tratterà particolarmente dei saggi e delle determinazioni da eseguirsi sui principali colori organici naturali e su quelli sintetici, e fra i primi si accennerà pure ad alcune materie tanniche (V. anche al rispettivo capitolo) le quali possono servire come coloranti, cioè al *catecù* e al *gambier*.

Per quanto riguarda l'identificazione delle sostanze coloranti sulle fibre tessili con esse tinte, vedasi al Cap. Fibre tessili.

LEGNI E CORTECCE DA TINTA E LORO ESTRATTI

I *Legni* e le *Cortecce per tinta* vengono in commercio sia in pezzi o semplicemente triturati o polverizzati, o sia sotto forma di *Estratti coloranti*. Questi sono decozioni acquose delle suddette materie prime,

e possono presentarsi allo stato di *liquidi* più o meno densi, ovvero *allo stato secco*, in pani, in frammenti irregolari o raramente cristallini, in polvere; hanno generalmente un colore che va dal bruno al giallastro, e un sapore dolciastro, poco o punto astringente; bruciano emanando l'odore delle sostanze vegetali in combustione e lasciando poche ceneri; sono solubili più o meno completamente nell'acqua, qualche volta anche nell'alcool.

Gli estratti coloranti possono essere confusi o sofisticati con estratti tannici; possono inoltre essere adulterati con colori organici artificiali o con diverse sostanze inerti, sia organiche (melazzo, glucosio, destrina, amido, colla), sia minerali (solfato di sodio e altri sali solubili, sostanze insolubili).

Per l'esame dei legni e delle cortecce da tinta, questi si triturano il più finemente possibile; sul prodotto così suddiviso si fanno le determinazioni dell'umidità e delle ceneri; indi una quantità pesata di esso si esaurisce con acqua a caldo, si porta la soluzione alla concentrazione voluta per ciascun saggio, e si eseguiscono su essa le ricerche per l'identificazione del prodotto e le prove di tintura per stabilirne il valore.

Per l'esame degli estratti, basta scioglierli o diluirli con acqua; sulla soluzione si eseguiscono, oltre alle prove suddette, anche le altre descritte qui sotto pei singoli estratti più importanti. Negli estratti liquidi interessa anche, dal punto di vista commerciale, la determinazione del peso specifico, che si eseguisce con un areometro, esprimendo di solito il risultato in gradi Beaumé.

1. Identificazione degli estratti coloranti e loro distinzione dagli estratti tannanti. – La natura di un legno da tinta o di un estratto colorante si riconosce, sia ai caratteri esterni, che per mezzo di alcune reazioni, le quali si eseguiscono sopra una decozione acquosa del legno o sopra una soluzione diluita dell'estratto, tale da contenere circa ò.5% di sostanza secca. Queste reazioni (V. oltre ai singoli estratti) riguardano il comportamento con acidi e con alcali e sopratutto con alcuni sali metallici (allume, cloruro stannoso, cloruro ferrico, ecc.), coi quali le soluzioni degli estratti coloranti danno lacche colorate.

Importa distinguere gli estratti coloranti dagli estratti tannici, e riconoscere l'aggiunta di questi ultimi ai primi. In generale gli estratti coloranti hanno sapore dolciastro, i tannici fortemente astringente; questi ultimi non danno di solito lacche variamente colorate con i sali metallici (V. anche al Cap. Prodotti tannici). Se ad una soluzione di estratto della concentrazione suindicata, si aggiunge un terzo del suo volume di solfuro ammonico giallo, si ottiene con gli estratti coloranti puri una colorazione bruna e un leggero precipitato bruno fioccoso,

mentre in presenza di estratti tannici il colore della soluzione schiarisce e si forma un precipitato grigiastro lattiginoso.

Le reazioni sopra citate però, specialmente se trattasi di miscugli di estratti diversi, non conducono sempre a risultati sicuri, e in ogni caso devono essere fatte di confronto con estratti di origine accertata.

Meglio servono allo scopo le prove di tintura con opportuni mordenti (V. oltre), seguite dall'esame della materia colorante fissata sulla fibra (V. al Cap. Fibre tessili).

2. Determinazione dell'acqua. – Si seccano 5 gr. di sostanza (previa evaporazione se trattasi di estratto liquido) a 105° fino a peso costante.

3. Determinazione ed esami delle ceneri. – Si pesano gr. 5-10 dell'estratto in capsula di 8 a 10 cm. di diametro, si evaporano fino a secchezza nel caso di estratti liquidi, si introduce la capsula in stufa ad aria, scaldando lentamente e gradatamente fino a 180°, mantenendola poi per 2 ore a questa temperatura. Quindi si riscalda con precauzione a fiamma diretta fino a carbonizzazione completa, dopo di che si incenerisce in muffola, avendo cura di evitare la fusione delle ceneri, specialmente nel caso di estratti melassati.

Nelle ceneri degli estratti, specialmente se la loro quantità è un po' elevata, si ricercano le sostanze minerali eventualmente aggiunte a scopo di frode, quali il solfato di sodio, l'allume, il cloruro di sodio, l'argilla, ecc. Talvolta può occorrere la determinazione dell'alcalinità delle ceneri solubili (p. es. pei confermare la presenza di melazzo). Questa si fa sciogliendo le ceneri in acqua bollente, filtrando e titolando con H_2SO_4 decinormale (indicatore aranciato di metile). L'alcalinità si esprime come carbonato potassico per 100 di sostanza secca (1).

4. Ricerca dei colori organici sintetici. – Gli estratti coloranti sono talvolta rinforzati con colori organici sintetici. Se questi non sono in quantità molto piccola si possono già sospettare all'odore che emanano quando si brucia l'estratto che li contenga. Inoltre le reazioni cromatiche degli estratti coloranti vengono più o meno alterate dalla presenza di colori sintetici.

Sbattendoli con alcool ,etere, benzolo, nitrobenzolo, ecc., gli estratti coloranti generalmente non colorano questi solventi; invece i colori organici sintetici di solito si sciolgono in alcuno dei solventi stessi e quindi li colorano. Eventualmente l'estrazione può farsi anche previa acidificazione o alcalinizzazione della sostanza.

---

(1) Per gli estratti cui furono aggiunti oltre, al melazzo, sali minerali acidi, l'alcalinità delle ceneri non ha più alcun valore. Si dovrà in questi casi ricorrere alla determinazione ponderale del potassio nelle ceneri – (G. Savini, *Sull'analisi degli estratti di campeggio.* Annali di chimica applicata, 1918, pag. 26 e seg.

Si può anche riconoscere la presenza di colori organici sintetici negli estratti coloranti mediante le prove di tintura, e successivo esame dei coloranti fissati sulla fibra (V. al Cap. Fibre tessili).

5. Ricerca delle sostanze estranee organiche. – *a*) RICERCA DEGLI ZUCCHERI E DEL MELAZZO (1). – Si pesano gr. 40 di estratto fluido o gr. 20 di estratto secco, si sciolgono in 100 cm.^{3} di acqua bollente e si porta il tutto in palloncino da 200-220 cm.^{3}. Si aggiungono al liquido caldo e agitando 50 cm.^{3} di soluzione di acetato basico di piombo, si porta al segno di 220 cm.^{3}, dopo di aver lasciato raffreddare se il liquido è ancora caldo, per correggere il volume delle sostanze insolubili. Si agita bene, si filtra, ed a 100 cm.^{3} del filtrato, posti in palloncino da 150 cm.^{3}, si aggiunge una soluzione concentrata di fosfato e solfato sodico sino a precipitazione dell'eccesso di piombo. Si porta a segno, si agita e si filtra. Una parte del liquido si inverte, e tanto su questa come sulla parte non invertita si determina la polarizzazione, dalla quale si deduce il saccarosio colla formula Clerget.

Il saccarosio che si riscontra negli estratti coloranti è, di regola, dovuto ad aggiunta di melazzo. Nel caso di estratti ai quali fu aggiunto melazzo si riscontrano nelle ceneri quantità di potassa superiori a quelle degli estratti puri. La potassa viene dedotta dall'alcalinità delle ceneri come è detto al n. 3.

In un'altra parte della soluzione acquosa dell'estratto, defecata nel modo sopra accennato, si potrà ricercare, ed eventualmente determinare, il glucosio col liquido del Fehling.

È da notare però che una leggera riduzione nelle condizioni suaccennate può aversi anche con estratti coloranti ai quali non furono aggiunte sostanze zuccherine riducenti, per il fatto che alcuni estratti genuini contengono prodotti che riducono leggermente il liquido del Fehling.

b) RICERCA DELLA DESTRINA E DELL'AMIDO. – Se il liquido preparato nel modo sopra indicato per il saggio polarimetrico, pur non contenendo zucchero, presenta forte potere rotatorio a destra, ciò può attribuirsi a presenza di destrina.

In quanto all'amido, esso si può ricercare col microscopio, preferibilmente sul residuo ottenuto esaurendo l'estratto con etere ed alcool.

6. Determinazione del valore tintorio. – Si ha il miglior criterio sulla qualità e bontà di un estratto colorante facendo delle *prove di tintura* in piccolo, di confronto con un estratto genuino preso come tipo. Le prove di tintura vanno fatte diversamente pei diversi estratti.

(1) G. SAVINI, loco citato.

e anche secondo che si vuole applicare il colore al cotone, alla lana, alla seta; le prove che si fanno più comunemente sono quelle sulla lana.

Per le modalità da seguirsi in queste prove di tintura, vedasi appresso ai singoli estratti.

1. Estratto di campeggio.

Si presenta allo stato secco, in pezzi bruno-neri lucenti, e allo stato liquido, della densità sino a 30° B. Vengono anche in commercio: il principio attivo del campeggio (*Ematossilina*), in polvere di apparenza cristallina la cui soluzione all'aria diviene rossa, e alcuni prodotti (*Emateina, Ematina*) costituiti dalla stessa sostanza colorante più o meno pura, in polvere o in pezzi di colore bruno.

Oltre a quanto è stato già indicato per gli estratti coloranti in genere, sull'estratto di campeggio si fanno ancora i saggi seguenti.

1. Esame qualitativo. – La soluzione acquosa degli estratti di campeggio è di color rosso cupo se l'estratto è neutro, rosso violaceo se è alcalino, giallastro se acido (gli estratti addizionati di sostanze tanniche sono sempre acidi); essa volge al giallo-rossastro e al giallo con gli acidi, al rosso-violaceo e poi al bruno con gli alcali.

La soluzione diluita dell'estratto (a circa 0.5% di sostanza secca) dà, con un volume uguale di soluzione di cloruro stannoso, un precipitato violetto se trattasi di estratto non fermentato, bruno cupo se di estratto fermentato. La soluzione stessa dà con l'acetato di rame precipitato azzurro-violaceo; con cloruro ferrico precipitato azzurro-nerastro; con allume e poi carbonato sodico precipitato violetto. Col cloruro di calce diviene prima rosso-bruna, poi si scolora.

2. Ricerca degli estratti tannici. – Oltre ai saggi descritti per gli estratti in genere, è indicato, specialmente per la ricerca dell'estratto di castagno, il seguente metodo di Houzeau: 1 gr. di estratto seccato a 100° si esaurisce con etere anidro e, dopo evaporato il solvente, si pesa la parte estratta dall'etere. Il residuo, già esaurito coll'etere, si esaurisce poi con alcool assoluto e si pesa l'estratto alcoolico. Poichè gli estratti di campeggio genuini danno circa 87% di estratto etereo e circa 14% di estratto alcoolico, mentre gli estratti di castagno non cedono quasi nulla all'etere e danno un estratto alcoolico molto più abbondante, la diminuzione dell'estratto etereo e l'aumento di quello alcoolico daranno indizio dell'accennata falsificazione. Il saggio può in tal caso essere completato con prove di tintura eseguite separatamente con la parte solubile in etere e con quella sciolta dall'alcool, di confronto sull'estratto in esame e su un estratto genuino: specialmente la parte solubile in alcool darà risultati del tutto diversi se l'estratto in esame è sofisticato.

La prova qualitativa potrà essere confermata da una determinazione quantitativa delle sostanze tanniche le quali si trovano in quantità molto maggiori negli estratti tannici.

3. Ricerca del melazzo e degli zuccheri. – Questa ricerca si fa nel modo indicato sommariamente per gli estratti in genere al n. 5.

Nel caso di estratti di campeggio riesce più facile che per gli altri estratti coloranti di assicurarsi se il saccarosio in essi riscontrato è dovuto ad aggiunta di melazzo. Ciò per il fatto che, in base a svariate analisi, che fu possibile eseguire su campioni di estratto di campeggio puri, risultò che la potassa presente nelle loro ceneri oscillava fra 0.4 e 0.5% di sostanza secca (1). Tenute quindi presenti tali percentuali, e in base alla quantità di potassa riscontrata nelle ceneri dell'estratto di campeggio in esame seguendo le norme indicate per gli estratti in genere al n. 3, si potrà concludere se il saccarosio presente nell'estratto è dovuto ad aggiunta di melazzo. In caso affermativo, essendo noto che la potassa presente nelle ceneri dei melazzi oscilla fra 6-7%, si potrà anche calcolare la quantità di melazzo aggiunto. Questa dovrà essere in relazione con la quantità di saccarosio riscontrato nell'estratto in esame tenendo presente che i melazzi contengono in media 50% di saccarosio.

4. Prova di tintura. – Per conoscere il valore tintorio reale di un estratto di campeggio, il saggio più importante da farsi è la prova di tintura con la lana mordenzata al bicromato.

Un pezzo di tessuto leggero di lana del peso di 5 gr. si mantiene da prima, per qualche ora, in una soluzione di carbonato ammonico al 5 per mille, poi si lava con acqua e ancora umido lo si immerge in 10 cm.^{3} di una soluzione contenente gr. 8 di bicromato potassico e gr. 2 di acido solforico conc. per litro, diluiti con sufficiente quantità di acqua; si scalda per circa mezz'ora a lieve ebollizione, poi si lascia raffreddare al riparo dalla luce; indi si leva il tessuto dal bagno, lo si lava con acqua e, senza asciugarlo, lo si immerge nel bagno tintorio. Questo si prepara con 5 gr. di estratto che si sciolgono in acqua calda (ovvero, se si tratta di esaminare il legno, con 20 gr. di legno triturato che si esauriscono con acqua calda); la soluzione si filtra per tela, si lava bene il filtro, ed il liquido si porta ad 1 litro. A seconda che si vuole una tinta chiara o scura, si prendono 10 o 20 cm.^{3} della soluzione di estratto così preparata, si diluiscono con una sufficiente quantità di acqua, vi si immerge il tessuto mordenzato, si scalda all'ebollizione per mezz'ora, poi si lascia raffreddare; infine si estrae il tessuto dal bagno, lo si lava in acqua corrente e lo si secca all'aria.

(1) G. Savini: loco citato.

La prova si ripete, nelle identiche condizioni, con un estratto (o con un legno, se si ha da esaminare un legno) che si prende come tipo. Se il campione tinto con l'estratto in esame riesce più chiaro di quello tinto col tipo, si ripete la prova impiegando una maggiore quantità della soluzione dell'estratto in esame; o meglio, si prepara una scala di confronto adoperando, per 5 gr. di lana, 20, 18, 16, 14... cm.^{3} della soluzione dell'estratto tipo, e si osserva a quale termine della scala corrisponde la tinta ottenuta con 20 cm.^{3} della soluzione del prodotto da saggiare. Dopo ciò è facile calcolare il peso del prodotto in esame che equivale a 100 p. di quello scelto come tipo.

***

Un *buon estratto di campeggio* contiene generalmente 40-45% di acqua se liquido, 9-12% se solido; non deve essere addizionato di sostanze estranee, specialmente zucchero o bassi prodotti negli estratti secchi, melazzo negli estratti liquidi. Negli estratti genuini non vi è presenza di saccarosio e l'alcalinità delle ceneri oscilla da gr. 0.4-0.5 per 100 di sostanza secca, espressa in carbonato potassico.

2. Estratto di legno rosso.

L'estratto di legno rosso o del Brasile si presenta allo stato secco, in pezzi o in massa di color rosso-granato, opachi, fragili, ovvero liquido più o meno denso, di colore rosso-bruno.

Oltre alle ricerche e determinazioni già indicate per tutti gli estratti coloranti, si eseguiscono su questo estratto i saggi qui sotto descritti.

1. Saggi qualitativi. – La soluzione dell'estratto è giallo-rossastra più o meno bruna; cogli acidi volge all'aranciato e si intorbida lievemente; cogli alcali si colora in rosso-cremisi. Nella soluzione stessa il cloruro stannoso produce un precipitato rosso, il cloruro ferrico un precipitato bruno rossastro; con allume e poi carbonato sodico si ha un precipitato rosso. La soluzione dell'estratto è decolorata dal cloruro di calce, e così pure dal solfito sodico (differenza dal sandalo rosso e simili).

2. Saggio colorimetrico. – Si prepara una soluzione di 2 gr. di solfato di rame puro in 1 litro ed una soluzione di un estratto tipo (oppure di ematossilina pura) di concentrazione tale da contenere 1 gr. di sostanza secca in un litro; 1 cm.^{3} di questa seconda soluzione si diluisce con 10 cm.^{3} di acqua, vi si aggiunge 1 cm.^{3} di soluzione ramica, si riscalda sino all'ebollizione, poi si diluisce con acqua sino a 100 cm.^{3} Il liquido così preparato serve come tipo.

D'altra parte si prepara una soluzione dell'estratto in esame che contenga 1 gr. di sostanza secca in 1 litro di acqua, ed 1 cm.^{3} di questa

soluzione si tratta con acqua e soluzione ramica nel modo sopra descritto. Si compara infine il colore dei due liquidi, però non oltre 15 minuti dalla loro preparazione.

3. Prova di tintura. – Si eseguisce nel modo seguente. Si mordenza la lana facendola bollire col 3% del suo peso di bicromato potassico sciolto in acqua sufficiente (senza aggiunta di acido solforico); indi si tinge con una soluzione di 5 gr. di estratto per litro (o, se si tratta di esaminare il legno, colla decozione ottenuta esaurendo 20 gr. di legno e portando ad un litro), impiegandone 10 cm.^{3} per ogni grammo di lana da tingere e facendo bollire per mezz'ora. La tinta risultante si confronta con quella ottenuta operando similmente con un estratto tipo, col quale eventualmente si prepara una scala di tinte adoperando diverse quantità della soluzione per un dato peso di lana, analogamente a quanto si è detto per l'estratto di campeggio.

Volendo eseguire anche una prova di tintura su cotone, questo si mordenza facendolo bollire con una soluzione di acetato di alluminio al 5%, e poi esponendolo per qualche tempo all'aria calda e umida; per ogni grammo di cotone si adoperano poi 20 cm.^{3} della soluzione dell'estratto.

3. Estratto di legno giallo.

Allo stato secco si presenta in masse giallo brune, opache, di lucentezza ceroide, fragili; allo stato liquido è più o meno denso, di color giallo bruno.

Su di esso, oltre a quanto è stato indicato per gli estratti in genere, si eseguiscono i saggi seguenti.

1. Saggi qualitativi. – La soluzione di questo estratto è gialla; per azione degli acidi diventa più chiara e poi dà un precipitato giallo; cogli alcali diventa di colore più carico e dà un precipitato aranciato bruno. La soluzione stessa dà con cloruro stannoso un precipitato giallo, con cloruro ferrico un precipitato verde oliva cupo, con allume e poi qualche goccia di carbonato sodico un precipitato giallo chiaro. Col cloruro di calce prima imbrunisce, poi si scolora e lascia depositare un precipitato giallo bruno.

2. Prova di tintura. – Si eseguisce nel modo seguente: Si mordenza la lana col 10 % del suo peso di allume sciolto in acqua sufficiente, facendo bollire per tre quarti d'ora, poi lavando. La lana così mordenzata si tinge adoperando, per ogni grammo di lana, 10 cm.^{3} di soluzione dell'estratto colorante, contenente 10 gr. di estratto secco per litro (ovvero con la decozione ottenuta esaurendo una quantità corrispondente di legno, se si tratta di esaminare quest'ultimo), scaldando

per tre quarti d'ora a 80°-90°. La tinta ottenuta si confronta con quella data da un estratto tipo, col quale eventualmente si prepara una scala di tinte adoperando 10, 9, 8... cm.^{3} di soluzione della concentrazione anzidetta per ogni grammo di lana.

4. Estratto di quercitrone.

Si presenta allo stato secco, in pezzi di colore bruno cupo, lucenti, o sotto forma di liquido bruno, più o meno denso. Trovansi inoltre in commercio, coi nomi di *Flavina* e di *Quercetina*, dei prodotti ottenuti mediante processi chimici dalla corteccia di quercitrone e costituiti dalla rispettiva materia colorante più o meno pura, in polvere o in pasta gialla o bruna.

Oltre alle ricerche generali già indicate, si fanno sugli estratti di quercitrone i saggi seguenti.

1. Saggi qualitativi. – La soluzione dell'estratto di quercitrone è gialla; con gli acidi dà un precipitato giallo-bruno chiaro; con gli alcali imbrunisce. Il cloruro stannoso dà un precipitato giallo; il cloruro ferrico un precipitato verde oliva; l'allume un precipitato giallo leggero, e il filtrato ha fluorescenza verdognola; l'acetato di rame dà un precipitato giallo verdastro. Col cloruro di calce la soluzione si scolora dando un precipitato giallo.

In quanto alla flavina e alla quercetina, esse si sciolgono più o meno completamente in ammoniaca e negli alcali con color giallo oro, e la soluzione ammoniacale imbrunisce all'aria; una soluzione alcoolica si colora in verde bruno col cloruro ferrico, e con l'acetato di piombo dà un precipitato rosso mattone; il filtrato dal precipitato ottenuto nella soluzione acquosa con allume è incoloro e non fluorescente.

2. Prova di tintura. – Si mordenza la lana facendola bollire con 1.5% di sale di stagno e 3% di acido ossalico, sciolti in acqua sufficiente; si lava, indi si tinge adoperando, per ogni grammo di lana, 20 cm.^{3} di una soluzione contenente 10 gr. di estratto per litro (o con la decozione ottenuta da una quantità equivalente di corteccia, se è questa che devesi esaminare). Per il confronto serve un prodotto scelto come tipo, col quale si prepara una scala di tinte adoperando diverse quantità di soluzione, in modo analogo a quello già indicato per gli altri estratti.

***

Una *buona flavina* deve avere un potere colorante circa 16 volte maggiore di quello della corteccia di quercitrone.

INDACO

In commercio trovasi tanto l'indaco *naturale* quanto l'indaco *artificiale* o *sintetico*.

L'indaco naturale si presenta in pezzi più o meno voluminosi; quello di buona qualità è leggero, di colore turchino cupo, con riflessi metallici ramati specialmente quando si riga con l'unghia; la sua frattura è omogenea, opaca, allappante. All'incontro l'indaco scadente è pesante, di colore azzurro grigiastro o verdastro.

L'indaco sintetico si presenta in polvere di colore turchino cupo a riflessi ramati, o, più comunemente, in pasta umida.

L'indaco naturale, oltre all'*indigotina* o *azzurro d'indaco*, che è il principio colorante azzurro dell'indaco, contiene ancora: *indirubina* o *rosso d'indaco*, *indiumina* o *bruno d'indaco*, sostanze gelatinose (*glutine* o *colla d'indaco*), e può essere più o meno impuro per sostanze minerali (sabbia, silicati, sali di calcio, di potassio, di magnesio, di ferro). L'indaco sintetico è costituito invece (all'infuori dell'acqua per il prodotto in pasta) da indigotina quasi pura.

L'indaco, specialmente naturale, può venire sofisticato con sostanze minerali (sabbia, argilla, ardesia, polvere di mattone, solfato di bario, creta, grafite), con amido, destrina, gomme, resine, estratti coloranti, azzurro di Prussia, ecc.

L'esame dell'indaco naturale, allo scopo di riconoscerne la purezza e le sofisticazioni, e di determinarne il valore tintorio, comprende principalmente i saggi e le determinazioni indicate qui appresso. L'esame dell'indaco sintetico si limita ordinariamente alla determinazione dell'acqua (se in pasta) e delle ceneri e, se richiesta, a quella dell'indigotina e ad una prova di tintura.

1. Determinazione del peso specifico. – Si eseguisce col picnometro, usando come liquido l'alcool o la benzina.

2. Determinazione dell'acqua. – gr. 1-2 di indaco finamente polverizzato si seccano a 100°-105° fino a peso costante.

3. Determinazione ed esame delle ceneri. – Si inceneriscono in crogiuolo di platino gr. 1-2 di indaco (può servire il residuo secco ottenuto nella determinazione precedente). Se le ceneri sono abbondanti, se ne fa l'analisi qualitativa, per riconoscervi le sostanze minerali presenti come impurezze o eventualmente aggiunte a scopo di frode.

4. Ricerca delle sostanze organiche estranee. – L'indaco, polverizzato, si impasta con poca acqua: se dà una massa collosa o mucillaginosa, era presente gomma o destrina. Aggiungendo più acqua e filtrando si possono poi ricercare le dette sostanze nel liquido acquoso.

Un altro poco dell'indaco in esame si tratta con acido nitrico, poi si diluisce con acqua e si prova il liquido con una soluzione di ioduro potassico; se si ha colorazione azzurra, l'indaco conteneva amido.

Un poco di sostanza si tratta con alcool, si filtra, e nella soluzione si ricercano le resine.

Si tratta la sostanza con soluzione di acido ossalico e si filtra: se il filtrato è colorato in rosso, si ha indizio della presenza di estratto di campeggio, che può confermarsi aggiungendo allume e carbonato sodico: se il campeggio è presente, si ottiene un precipitato azzurro-violaceo.

Una porzione di sostanza si fa bollire con soluzione di idrato sodico, si diluisce, si filtra, si acidifica il filtrato e si tratta con cloruro ferrico: un precipitato azzurro dimostra che l'indaco conteneva azzurro di Prussia.

5. Ricerca del rosso e del bruno d'indaco. – Alcuni grammi di indaco, finamente polverizzati, si trattano con acido cloridrico diluito e si filtra; passano in soluzione la colla d'indaco e parte delle sostanze minerali. Il residuo insolubile, lavato con acqua si tratta con soluzione diluita d'idrato sodico e si filtra: la soluzione contiene il bruno d'indaco. Il nuovo residuo insolubile in idrato sodico si lava, si secca e si estrae con alcool bollente: si scioglie il rosso d'indaco, mentre restano insolubili l'indigotina e parte delle sostanze minerali.

6. Determinazione dell'indigotina. – Per la determinazione dell'indigotina nell'indaco sono stati proposti molti metodi, fra i quali i più usati sono i due seguenti metodi volumetrici.

a) Metodo al permanganato. – Si basa sulla azione ossidante del permanganato potassico verso l'indigotina e i suoi derivati solfonici.

1 gr. dell'indaco in esame polverizzato finamente e seccato a 100° C. si versa in un piccolo bicchiere di vetro contenente 15 cm.^{3} di acido solforico puro di D = 1.84. Mediante una bacchettina di vetro si ripartisce accuratamente l'indaco nell'acido. Con altri 15 cm.^{3} dello stesso acido solforico si lavano le pareti del bicchiere e la bacchetta di vetro e si mette quindi il tutto in stufa a 50-55° C., avendo cura di agitare il contenuto del bicchiere dopo trascorsa circa un'ora di soggiorno in stufa. Trascorse 2 o 3 ore di riscaldamento alla temperatura suddetta, si toglie dalla stufa la soluzione solforica dell'indaco in esame e la si lascia completamente raffreddare. Si versa quindi in acqua distillata fredda e si porta al volume di un litro (a 15° C.) mediante aggiunta di acqua distillata. Si filtra e del liquido filtrato si prendono 50 cm.^{3} (= = gr. 0.05 di sostanza), che si versano in una capsula di porcellana e si diluiscono con 1000 cm.^{3} di acqua distillata.

In questa soluzione si versa a poco a poco per mezzo di una buretta, agitando continuamente il liquido, una soluzione di permanganato potassico preparata sciogliendo gr. 0.5 di questo sale purò in un litro di acqua. Il colore della soluzione indigotica passa progressivamente dal bleu al verde oliva; a questo punto si deve aver cura di far cadere la soluzione di permanganato goccia a goccia fino a che il colore del liquido vira al giallo-puro o al giallo-brunastro, a seconda della purezza dell'indaco in esame.

Il cambiamento di colore si apprezza meglio osservando dall'alto la porzione del liquido che si trova ai bordi della capsula. Nel caso dell'indaco sintetico la fine della titolazione è evidente e caratterizzata da una colorazione giallo-chiara del liquido; anche nel caso di indaco indiano la fine della titolazione riesce assai bene manifesta per la comparsa di una colorazione brunastra più o meno intensa del liquido. Nel caso però di indaco a forte tenore in indirubina, come per certi tipi di Giava, la fine della titolazione si apprezza poco bene giacchè il colore del liquido passa dal bleu al violetto-rossastro scuro e sporco.

1 cm.^{3} della soluzione di permanganato corrisponde teoricamente a gr. 0,001036 di indigotina, ma in pratica ad una maggiore quantità (circa gr. 0.0011 a 0.00115); perciò il titolo della soluzione di permanganato deve essere determinato preventivamente mediante una soluzione tipo di indigotina. Questa viene preparata sciogliendo 1 gr. di indigotina pura in acido solforico puro di D = 1.84, e portando il volume della soluzione a un litro, seguendo esattamente le norme sopra indicate. Si prendono poscia 50 cm.^{3} della soluzione solforica filtrata, si diluiscono con 1000 cm.^{3} di acqua distillata e si procede alla titolazione colle norme sopra accennate. L'acido solforico concentrato che si impiega per la soluzione dell'indigotina pura deve essere della stessa qualità di quello che si adopera per portare in soluzione l'indaco in esame.

Per preparare l'indigotina pura si mescolano intimamente gr. 5 di indaco sintetico ridotto in polvere finissima, con 25 gr. di acido fenico addizionati di gr. 2.5 di acqua. Si mette questo miscuglio in un pallone munito di refrigerante a ricadere e si mantiene per alcune ore in bagno d'olio ad una temperatura fra 160° e 170° C.; avendo cura di agitare di tanto in tanto il pallone. Si lascia quindi raffreddare; si filtra alla pompa attraverso un filtro di carta compatta; si lava l'indigotina rimasta sul filtro, prima con acido fenico addizionato del 10% del suo peso di acqua, poi con soluzione diluita di soda caustica fino ad eliminazione completa dell'acido fenico e infine con acqua distillata fino ad asportazione di ogni traccia di soda caustica. L'indigotina pura così ottenuta si raccoglie e si secca in stufa fino a peso costante fra 105° e 110° C.

Questo metodo, nel caso di esame di indaci vegetali, e specialmente dei Giava, dà risultati alquanto superiori al vero. Ciò è in relazione al contenuto dell'indaco in esame in indirubina, bruno d'indaco, sali di ferro. Talvolta è stato riscontrato che all'indaco fu aggiunto, a scopo di frode, dell'acido ossalico per falsare il risultato della titolazione (1).

In questi casi, per eliminare le cause di errore, è bene procedere nel modo seguente: si scioglie l'indaco nell'acido solforico, nel modo sopra descritto, si porta ad un litro, si filtra e si prendono 50 cm.^{3} del filtrato; questi poi si diluiscono con altrettanta acqua si trattano con gr. 32 di cloruro sodico, si agitano e si lasciano in riposo per 2 ore; con ciò si precipita il solfoindigotato sodico. Indi si filtra, si raccoglie il precipitato sul filtro, lo si lava con circa 50 cm.^{3} di soluzione satura di cloruro sodico, poi lo si ridiscioglie in acqua calda con l'aggiunta di 1 cm.^{3} d'acido solforico, si diluisce il tutto con acqua a 1000 cm.^{3}, e infine si titola col permanganato come precedentemente. Per tener conto della piccola quantità di indigotina rimasta sciolta nell'acqua salata, bisogna aggiungere gr. 0.0008 al peso di indigotina trovato sui 50 cm.^{3} di soluzione impiegata.

Ovvero, per eliminare le suddette cause di errore, si tratta anzitutto l'indaco con acido cloridrico diluito, poi si lava con acqua calda, indi si esaurisce con un miscuglio di alcool (4 p.) ed etere (1 p.), dopo di che si tratta con l'acido solforico e si titola procedendo nel modo prima descritto.

b) Metodo all'idrosolfito. – Questo processo è basato sulla decolorazione dell'indigotina per mezzo dell'idrosolfito di sodio.

Reattivi. – Per eseguire la determinazione occorrono i seguenti reattivi:

1° Una soluzione di idrosolfito, che si prepara sciogliendo a freddo 3 a 4 gr. di idrosolfito sodico concentrato in polvere in un litro di acqua distillata, nella quale furono precedentemente disciolti gr. 4.7 di soda caustica. È consigliabile di preparare la soluzione di idrosolfito ogni volta che si deve procedere ad una serie di analisi di indaco. Tale soluzione può essere conservata inalterata per qualche tempo, se mantenuta in atmosfera di gas illuminante. In ogni caso, prima di procedere alla titolazione della soluzione di indaco in esame, si deve determinare il titolo della soluzione di idrosolfito rispetto a una soluzione all'1‰ di indigotina pura.

2° Una soluzione di indigotina pura, che si prepara sciogliendo 1 gr. di indigotina pura e secca, ottenuta nel modo indicato sopra in acido solforico, seguendo le norme riportate a pag. 685 a proposito del metodo di titolazione al permanganato. Si porta il volume della soluzione a un litro. Un cm.^{3} di questa soluzione contiene quindi gr. 0.001 di indigotina.

Apparecchio. – (v. fig. 75) 1° Una bottiglia di Woulff (*A*) a due tubulature, ciascuna delle quali munita di tappo di gomma a un foro. Una tubulatura, mediante tubo di vetro a squadra e tubo di gomma, comunica con una sorgente di gas illuminante. Una pinza a molla (*e*) permette

(1) *Ann. de chim. analyt.*, 1902, pag. 256.

o interrompe il passaggio del gas. Per l'altra tubulatura passa un tubo di vetro (*d*) opportunamente piegato. La parte di questo tubo che attraversa la tubulatura, pesca fino quasi al fondo della bottiglia di Woulff; l'estremità opposta del tubo (*d*) mediante giunture di tubi di gomma e di vetro comunica colla parte inferiore di una buretta graduata (*B*). Una pinza a molla (*f*) serve, al momento opportuno, a mettere la bottiglia (*A*) in comunicazione colla buretta. La parte superiore della buretta, mediante tubo di vetro ripiegato (*g*) e tubo di gomma, comunica con una presa di gas illuminante. Una pinza a molla (*h*) permette o interrompe il passaggio del gas.

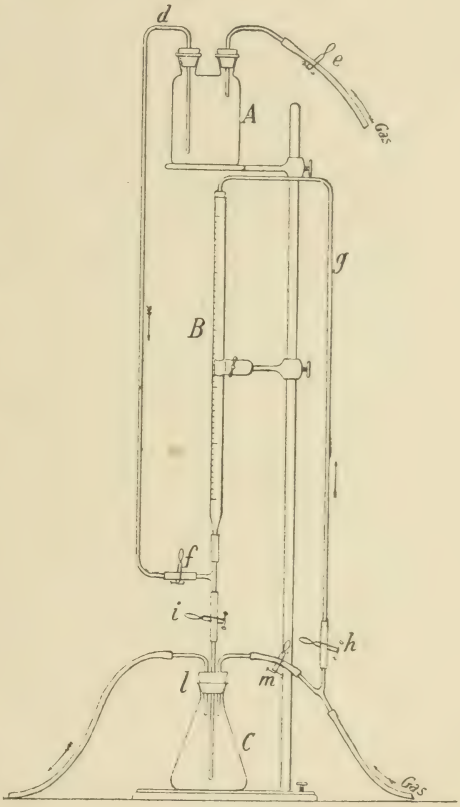

Fig. 75.

2° Una bottiglia conica di vetro (*C*) a collo largo e del volume di 250 cm.³ entro la quale si effettua la titolazione. Questa bottiglia può essere messa in comunicazione colla buretta, o colla presa di gas illuminante mediante tappo di gomma a tre fori (*l*). Il foro centrale di questo tappo è attraversato da un tubo di vetro con l'estremità inferiore affilata e di una lunghezza tale da poterlo fare arrivare fino quasi al fondo della bottiglia (*C*). Questo tubo di vetro comunica, mediante tubo di gomma, con la parte inferiore della buretta e una pinza a molla (*i*) serve a permettere o ad interrompere tale comunicazione. Attraverso uno dei fori laterali del tappo (*l*), aprendo la pinza a molla (*m*), si può immettere nella bottiglia (*C*) una corrente di gas illuminante, la quale esce poi per l'altro foro laterale e viene bruciata in un becco Bunsen.

Titolazione della soluzione di idrosolfito. – Si introduce una certa quantità di soluzione di idrosolfito nella bottiglia di Woulff (*A*). Si distacca il tubo di gomma portante la pinza (*f*) dal tubo di vetro a due vie che serve a mettere in comunicazione la bottiglia (*A*) con la buretta. Si aprono le pinze a molla (*e*) ed (*f*), e si riempie esattamente, scacciandone con cura l'aria, il tubo (*d*) e il tubo di gomma ad esso

congiunto, della soluzione di idrosolfito. Si chiudono le pinze (*e*) ed (*f*), si asciuga con carta da filtro la parte del tubo di gomma che si trova oltre la pinza e si ricongiunge il tubo stesso con quello di vetro a due vie. Si toglie il tappo a tre fori dalla bottiglia conica (*C*) e si introducono in essa 100 cm³ di soluzione di indigotina (corrispondenti a gr. 0.1 di indigotina); si fa bollire la soluzione per scacciare l'aria in essa contenuta e si lascia poi completamente raffreddare in corrente di gas illuminante. Si aprono le pinze (*h*) ed (*i*) e si fa passare una corrente di gas illuminante attraverso la buretta, dopo di che si richiudono le pinze suddette. Si aprono le pinze (*e*) ed (*f*) e si riempie la buretta della soluzione di idrosolfito, distaccando contemporaneamente, e per il tempo strettamente necessario, il giunto di gomma portante la pinza a molla (*h*), dal tubo (*g*). Appena riempita la buretta si richiudono le pinze (*e*) ed (*f*); si innesta nuovamente il giunto di gomma al tubo (*g*); si apre la pinza (*h*); e, manovrando opportunamente la pinza (*i*), si porta a segno il liquido nella buretta, riempiendo in pari tempo il tubo affilato di sgocciolamento della soluzione di idrosolfito. Si richiudono le pinze (*h*) ed (*i*); si chiude la bocca della bottiglia conica (*C*) col suo tappo a tre fori e si procede subito alla titolazione dell'idrosolfito, che in queste condizioni verrà effettuata fuori del contatto dell'aria. A tal fine, dopo di avere aperta la pinza (*m*), in modo che la corrente di gas attraversi ininterrottamente la bottiglia (*C*) e vada poi a bruciare in un becco Bunsen; si apre la pinza a molla (*h*) e si manovra opportunamente la pinza (*i*) in guisa da lasciar cadere, abbastanza rapidamente, nella bottiglia (*C*) la soluzione di idrosolfito sotto forma di un piccolo filetto di liquido. La bottiglia (*C*) viene in pari tempo leggermente agitata. Deve farsi in modo che, durante tutto il tempo della caduta della soluzione di idrosolfito nella bottiglia (*C*), l'estremità affilata del tubo di efflusso rimanga un poco immersa nelle soluzione di indigotina. Giunti verso la fine della titolazione si porta il tubo di efflusso dell'idrosolfito un poco al di sopra del livello del liquido contenuto nella bottiglia e si lascia scolare l'idrosolfito goccia a goccia, agitando in pari tempo leggermente la bottiglia (*C*). Il colore della soluzione indigotica passerà dal bleu al verde-chiaro e poi al giallo-chiaro, indicando così la fine della titolazione. È consigliabile di fare sempre la titolazione in doppio. Dal numero di cm.³ di soluzione di idrosolfito adoperati se ne deduce il rispettivo titolo, e cioè a quanta indigotina pura corrisponde un cm.³ della soluzione di idrosolfito.

Modo di operare. – 1 gr. dell'indaco in esame, polverizzato e seccato a 100°, si scioglie in acido solforico puro di D = 1,84, seguendo le norme indicate per il metodo di titolazione al permanganato, e si porta al volume di 1 litro. 100 cm.³ della soluzione filtrata

(=gr. 0.1 di sostanza) si introducono nella bottiglia conica *C*, si sposta l'aria dall'apparecchio con la corrente di gas, indi si titola con l'idrosolfito in corrente di gas, seguendo le norme sopra indicate. Il colore del liquido passa prima al verde, poi al giallo-chiaro o al giallo-brunastro, secondo la qualità dell'indaco; si cessa l'aggiunta di idrosolfito allo sparire dell'ultima traccia di verde e al comparire del giallo-chiaro o del giallo-brunastro.

Quando si tratta di indaco molto impuro è opportuno di fare tre o quattro determinazioni e di prendere poi la media dei risultati ottenuti.

Se l'indaco conteneva molta indirubina, dopo decolorata l'indigotina (che viene ridotta per prima), il colore del liquido passa dal bleu al violetto, se osservato a luce incidente, e al rosso, se osservato per trasparenza. Questo passaggio di colore del liquido segna il termine della titolazione dell'indigotina. Proseguendo poi l'aggiunta dell'idrosolfito, anche l'indirubina si riduce e il colore passa al giallo più o meno chiaro. Per cui ,tenendo conto dei due passaggi, si può, con un poco di pratica, determinare con discreta approssimazione anche l'indirubina.

La presenza di sali ferrici altera i risultati della titolazione; ma non è frequente il caso che detti sali si trovino in quantità sensibile nell'indaco.

La titolazione dell'indaco in esame deve essere fatta subito dopo di avere titolato l'idrosolfito mediante la soluzione di indigotina pura.

ESEMPIO: Siansi impiegati 46 cm.^{3} di idrosolfito per decolorare 100 cm.^{3} di soluzione di indigotina pura (=gr. 0.10 di indigotina); il titolo dell'idrosolfito sarà 0.10 : 46 =0.002174, ossia 1 cm.^{3} di idrosolfito=gr. 0.002174 di indigotina.

Dopo ciò si sia trovato che per 100 cm.^{3} della soluzione dell'indaco in esame (=gr. 0.10 di sostanza) occorrono cm.^{3} 30.2 di idrosolfito: la percentuale di indigotina sarà data da $\frac{0.002174 \times 30.2 \times 100}{0.10}$, o più brevemente da $\frac{30.2 \times 100}{46} = 65.65\ \%$.

7. Prova colorimetrica. – Gr. 0.3 di indaco si sciolgono, a caldo, in 5 cm.^{3} di acido solforico puro concentrato. D'altra parte si fa la stessa operazione con gr. 0.3 di indigotina pura o di un indaco preso come tipo. Solubilizzato l'indaco, si aggiunge acqua, portando al volume di 3 litri; si prendono poi 10 cm.^{3} di ciascuna soluzione e si comparano al colorimetro di Duboscq. Se la soluzione dell'indaco in esame appare meno colorata della soluzione tipo, si diluisce quest'ultima con acqua sino a parità di tinta, e dalla diluizione occorsa si calcola il potere colorante rispetto al tipo.

Siansi aggiunti, ad esempio, 2 cm.^{3} di acqua; il potere colorante dell'indaco tipo starà a quello dell'indaco in esame come 10 + 2, cioè 12, a 10; vale a dire che l'indaco in esame avrà un potere colorante di 5/6 o di 83.3% di quello dell'indaco tipo, oppure dell'indigotina pura.

8. Prova di tintura. – Si solubilizza 1 gr. di indigotina pura con 20-25 gr. di acido solforico puro conc., e si diluisce poi con acqua ad 1 litro. 1, 2, 3, 4, 5... 20 cm.^{3} di questa soluzione si versano in 20 bicchieri contenenti ciascuno 500 cm.^{3} di acqua; in ognuna di queste soluzioni si introduce un campione di 5 gr. di filato o di tessuto leggero di lana, previamente sgrassato per immersione in una soluzione di carbonato ammonico al 10 per mille riscaldata a 30°-40°, e lavato con acqua corrente. Le varie prove si scaldano sino all'ebollizione, che si mantiene per $^3/_4$ d'ora; poscia si leva la lana dal bagno, che rimane quasi scolorato, la si lascia raffreddare, la si lava in acqua corrente e la si secca all'ombra. Si ha così una scala di 20 campioni colorati tipici, che al riparo della luce e dell'aria si possono conservare lungamente inalterati.

Quando si abbia da provare il potere colorante di un indaco commerciale, se ne solubilizza 1 gr. con l'acido solforico, nel modo sopradetto, e si porta ad 1 litro. Con 20 cm.^{3} della soluzione, diluiti in 500 d'acqua, si tingono 5 gr. di lana (filato o tessuto) nelle stesse condizioni suindicate; poscia si confronta con quale campione della scala coincide il tono della tinta dato dall'indaco in esame.

Se, per es., il campione in esame coincide col n. 13 della scala, vuol dire che 20 cm.^{3} della soluzione dell'indaco in prova corrispondono a 13 cm.^{3} di soluzione d'indigotina pura, cioè che il suo valore tintorio è $\frac{13}{20}$ ossia 65% di quello dell'indigotina pura.

***

L'*Indaco naturale* ha un peso specifico che può variare da 1.1 a 1.5 (più spesso da 1.3 a 1.45), e che è tanto più basso quanto più l'indaco è ricco in indigotina e povero di sostanze minerali. Un buon indaco naturale contiene di solito 3-7% di acqua e 2-10% di ceneri; ma le qualità scadenti possono lasciare fino a 25% e più di ceneri. Il contenuto in indigotina dell'indaco naturale è assai variabile, potendo oscillare dal 20 ad oltre il 90%; le migliori qualità del Bengala ne contengono fino al 75% e più, ma in quelle correnti trovasi ordinariamente da 50 a 70% di indigotina; l'indaco di Madras ne contiene da 20 a 40, raramente fino al 50%; quello di Giava può contenerne 70-80% e più; i Guatemala ne contengono di solito 45-60%.

Il rosso d'indaco si trova nei prodotti dell'India e di Guatemala in proporzione di 1-8%, in quelli di Giava talora in quantità anche maggiore; il bruno d'indaco può arrivare al 5%, la colla d'indaco al 4%.

L'*Indaco sintetico* in polvere è di solito formato da indigotina quasi pura (circa 98%), quello in pasta può essere di varia concentrazione (ordinariamente al 20%).

CARMINO D'INDACO

Il carmino d'indaco è costituito comunemente dall'acido bisolfoindigotico o dal suo sale sodico, che si mette in commercio in pasta umida o in pallottole o trocisci di colore turchino a riflessi rossastri.

L'acido monosolfoindigotico (*Porpora d'indaco*) è poco usato. Il carmino d'indaco puro è solubile completamente nell'acqua, dalla quale riprecipita per aggiunta di cloruro sodico. I carmini commerciali di qualità scadente lasciano un residuo verdastro più o meno abbondante insolubile nell'acqua.

L'esame del carmino d'indaco comprende la determinazione dell'acidità e la ricerca dei colori organici artificiali, che si eseguiscono come è indicato qui sotto; ed inoltre la determinazione della sostanza colorante, la prova colorimetrica e la prova di tintura, che si eseguiscono come nell'indaco (Vedi), senza previo trattamento con l'acido solforico (per la determinazione della sostanza colorante si segue specialmente il metodo al permanganato).

1. Determinazione dell'acidità. – Si scioglie 1 gr. di carmino in 100 cm.^{3} di acqua, poi si tratta con 32 gr. di cloruro sodico puro, si agita, si filtra, si lava il precipitato con acqua salata e nel liquido si titola l'acidità libera con potassa decinormale in presenza di fenolftaleina, calcolandola come acido solforico.

2. Ricerca dei colori organici artificiali. – Il carmino d'indaco trovasi spesso sofisticato con colori organici artificiali, specialmente con azzurro di anilina. Se si tinge della seta con soluzione acidificata di carmino, poi la si lava e la si fa bollire con acqua, la fibra si scolora se il carmino era puro, rimane invece colorata in azzurro se era presente l'azzurro di anilina.

Anche ossidando la soluzione del carmino col permanganato, per la determinazione dell'indigotina, si possono scoprire molti colori organici artificiali; infatti la soluzione di carmino d'indaco puro rimane gialla, se invece sono presenti colori organici artificiali può rimanere azzurrognola, violetta, grigia, rossastra.

ALIZARINA

L'alizarina naturale della robbia è ormai quasi inusitata; l'alizarina del commercio è, come è noto, ottenuta artificialmente. Si presenta in pasta umida, di color giallo ocraceo, contenente di solito circa il 20% di sostanza solida (talora anche di più, fino a 40 o 60%); oppure allo stato secco, in polvere o in pezzi.

Tra le diverse qualità commerciali di alizarina, alcune sono costituite da *alizarina* (diossiantrachinone) quasi pura, altre da miscugli di essa con *flavoporporina* e *antraporporina* (triossiantrachinoni isomeri), altre quasi esclusivamente da una o dall'altra di queste ultime sostanze o da un miscuglio di esse. Viene poi in commercio anche un altro isomero di queste ultime, la *porporina*.

Oltre ai prodotti suddetti, si usano pure (specialmente per la tintura della lana), col nome di *Rosso di alizarina*, i sali sodici dei rispettivi derivati solfonici, che si presentano in polvere gialla aranciata.

Le alizarine del commercio possono essere impure per antrachinone e suoi derivati privi di valore tintorio, quali il monoossiantrachinone e alcuni diossiantrachinoni (acidi antraflavinico e isoantraflavinico) isomeri dell'alizarina; possono poi essere mescolate o sofisticate con amido, destrina, glicerina, olii emulsivi, sali minerali.

L'esame dell'alizarina comprende principalmente i saggi e le determinazioni seguenti.

1. Reazioni qualitative. – L'alizarina è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool bollente e nell'etere; si scioglie nell'idrato sodico, dando soluzione azzurro-violetta per l'alizarina pura, violetta per l'antraporporina, rosso-porpora per la flavoporporina, rossa per la porporina. I derivati solfonici sono solubili nell'acqua, e danno anch'essi soluzioni alcaline violacee.

La presenza del monoossiantrachinone si può riconoscere sciogliendo un poco di sostanza in idrato sodico, trattando la soluzione alcalina a caldo con acqua di barite e filtrando: se il filtrato è colorato in rosso, e acidificato con acido cloridrico dà un precipitato giallo fioccoso, era presente il monoossiantrachinone.

Gli acidi antraflavinico ed isoantraflavinico si riconoscono trattando un poco di sostanza sospesa in acqua bollente con idrato di bario e filtrando: in presenza dei suddetti acidi il filtrato è rosso e neutralizzato con acido cloridrico dà un precipitato giallo.

2. Determinazione dell'acqua. – Si fa specialmente nell'alizarina in pasta. A tal uopo, 5 gr. di sostanza si pesano in una capsula e si scaldano in stufa a 100° sino a peso costante; la perdita di peso dà la quantità di acqua. Se l'alizarina è stata male lavata, intorno alla sostanza colorante secca si osserva un anello salino.

3. Determinazione delle ceneri. – Il residuo secco rimasto dalla determinazione dell'acqua si incenerisce e si pesano le ceneri. Se queste oltrepassano l'1% della sostanza secca, è probabile una sofisticazione con sostanze minerali, che si riconoscono facendo l'esame qualitativo delle ceneri stesse. Tale esame è utile in ogni caso anche per riconoscere la presenza di metalli pesanti (specialmente ferro) che possono provenire dal processo di fabbricazione, e che nuocciono nella tintura. Le ceneri dell'alizarina sono normalmente formate da sali di sodio o di calcio.

4. Determinazione dei diversi derivati antrachinonici. – Tale determinazione può farsi approssimativamente nell'alizarina commerciale, secondo Benedikt e Knecht, nel seguente modo:

Una certa quantità (5-10 gr.) del campione si tratta con una soluzione di carbonato sodico e si filtra; l'antrachinone e il monoossiantrachinone rimangono sul filtro e dopo conveniente lavatura e disseccazione si pesano, e si possono poi anche separare uno dall'altro mediante la soda caustica diluita, che scioglie soltanto il monoossiantrachinone.

Al liquido filtrato si aggiunge acido cloridrico, ed il precipitato ottenuto si fa bollire con latte di calce, che scioglie gli acidi antraflavinico ed isoantraflavinico colorandosi in rosso; si filtra, si precipita il liquido filtrato con acido cloridrico, si raccoglie il precipitato degli acidi antra-ed isoantraflavinico sopra un filtro, si lava, si secca e si pesa.

La lacca calcare rimasta indietro può contenere alizarina, antraporporina e flavoporporina; si tratta con acido cloridrico diluito, poi si sbatte con etere, che scioglie le dette sostanze coloranti; si separa lo strato etereo, lo si evapora, e si pesa il residuo, dopo averlo seccato a 100°.

In questo residuo si possono dosare approssimativamente l'alizarina ed i due triossiantrachinoni (flavoporporina e antraporporina), secondo Schunck e Römer, scaldando il residuo stesso, fra due vetri da orologio, ad una temperatura di 130°-150°; a questa temperatura volatilizza e si sublima soltanto l'alizarina. Scaldando poi il residuo a 170°, sublimano anche la flavoporporina e l'antraporporina (la prima in aghi giallo rossastri, la seconda in cristalli rombici), le quali infine si possono separare l'una dall'altra per mezzo del benzolo bollente, che scioglie solo la flavoporporina.

5. Ricerca delle sostanze organiche estranee. – Per riconoscere la glicerina e la destrina, si spappola la sostanza nell'acqua, si lascia depositare la parte insolubile, si filtra, si evapora il liquido filtrato e si esamina il residuo che lascia, osservandone i caratteri organolettici, il comportamento al calore, la polarizzazione, ecc. L'amido si svela all'esame microscopico. Gli olii grassi si cercano estraendo la sostanza con etere ed esaminando poi l'estratto etereo.

6. Prova di tintura. – L'alizarina si fissa sulle fibre per mezzo di mordenti, ed a seconda della natura di questi e delle fibre, produce colorazioni variabili dal rosso giallastro al rosso bruno e al violetto più o meno bluastro.

Per le prove di tintura bisogna quindi regolarsi a seconda della fibra che si deve tingere e del colore che si vuole ottenere. In generale, si usa fare delle prove comparative con un'alizarina tipo e l'alizarina in esame, usando delle striscie di tessuto di cotone (calicot) mordenzate in maniera differente, e cioè:

a) con soluzione concentrata di acetato d'alluminio;

b) con soluzione diluita di acetato d'alluminio;

c) con soluzione concentrata di acetato ferrico;
d) con soluzione diluita di acetato ferrico;
e) con miscuglio di soluzione concentrata dei due acetati suddetti;
f) con miscuglio di soluzione diluita dei due acetati suddetti.

Per ciascun mordente si usano soluzioni di concentrazione fissa, usandone volumi determinati per una stessa quantità di cotone e tenendovelo per un tempo e a una temperatura stabiliti (1).

Gr. 0.5 di alizarina in pasta si spappolano in 1 litro di acqua comune a 40°, nel bagno si immergono le striscie di cotone mordenzate e si scalda a bagno-maria elevando gradatamente la temperatura sino a 75° nello spazio di circa un'ora e mezza, poi sino a 90° in circa mezz'ora. Indi si toglie il cotone dal bagno, lo si lava con acqua fredda, lo si immerge in un bagno di sapone bianco al 2 per mille, per mezz'ora; infine si lava in acqua corrente e si secca.

Osservando i tessuti così tinti, si può rendersi conto del tono e dell'intensità di colore che può dare l'alizarina coi vari mordenti.

Per la tintura in rosso turco, bisogna immergere il tessuto in una soluzione tiepida al 5% di olio emulsivo, poi seccarlo, mordenzarlo con acetato di alluminio, asciugarlo di nuovo e passarlo quindi al bagno di tintura, addizionato anch'esso di un poco di solforicinato. Indi si espone il tessuto, per un'ora, al vapore d'acqua bollente, e si passa al bagno di sapone.

CATECÙ, GAMBIER

Queste due sostanze, costituite dagli estratti acquosi evaporati e disseccati di alcune piante, si possono comprendere tanto nella classe delle materie coloranti, come in quella delle tannanti, sia per la composizione che per gli usi.

Il *Catecù* si presenta in masse bruno-rossastre, fragili, a frattura lucente od opaca, di sapore amaro astringente, poi dolciastro.

Il *Gambier* viene in commercio in piccoli pani cubici di colore grigio-verdastro o giallastro quando sono freschi, ma che presto imbruniscono all'esterno, restando giallastri internamente; od anche in pezzi irregolari di colore bruno. È poroso, friabile, a frattura terrosa; ha sapore amaro astringente, poi dolce.

(1) Si trovano in commercio delle striscie di cotone mordenzate parallelamente con vari mordenti, in modo che si possono confrontare le varie tinte su di un solo pezzo di stoffa. Tale è il cosidetto *nastro di Mülhouse*, che è una striscia larga circa 20 cm., divisa in cinque zone trattate con mordenti diversi (al ferro, forte e debole; all'alluminio, forte e debole; al ferro e alluminio insieme) e separate da linee non mordenzate. Esso serve utilmente per la prova dei diversi coloranti organici naturali, dei colori a mordente in genere, e delle materie tanniche; queste ultime danno coi mordenti al ferro tinte varianti dal nero al bruno o al verde.

Simile a questi prodotti per l'aspetto è il *Kino*, che è il succo condensato che scola da alcuni alberi, e si presenta in frammenti di color rosso-cupo, brillanti, fragili; ha sapore molto astringente e, a differenza del catecù e del gambier, tinge la saliva in rosso.

Il catecù e il gambier hanno per componenti essenziali l'acido cacciutannico e la catechina. Essi possono trovarsi sofisticati con sostanze minerali (terra, ocre, argilla, sabbia), con amido, destrina, sostanze tanniche estranee, sangue disseccato.

Il loro esame comprende specialmente alcuni saggi qualitativi per l'identificazione del prodotto e per la ricerca delle eventuali sofisticazioni, ed una prova di tintura; talvolta possono occorrere anche alcune determinazioni quantitative. I metodi analitici da seguire sono indicati qui appresso.

1. Saggi qualitativi e distinzione del catecù dal gambier. – Il catecù è quasi totalmente solubile nell'acqua bollente; l'alcool caldo ne scioglie circa 85-90%; l'etere ne scioglie 28-50%. La soluzione acquosa dà un precipitato verde-bruno col cloruro ferrico; la soluzione alcoolica molto diluita si colora in verde con lo stesso reattivo e la colorazione passa al purpureo per l'aggiunta di ammoniaca.

Il gambier si scioglie nell'acqua calda, e riprecipita in gran parte col raffreddamento; la soluzione diluita si colora in verde col cloruro ferrico.

Il kino si scioglie nell'acqua in rosso; la soluzione acquosa dà con gli acidi, specialmente a caldo, un precipitato rossastro, con cloruro ferrico un precipitato verde sporco.

Per distinguere il catecù dal gambier, si tratta la sostanza con acido acetico al 30%, o con soluzione di soda al 10%, e si esamina al microscopio il residuo insolubile; se questo è formato da frammenti di fibre legnose trattasi di catecù, se invece è formato da cellule parenchimatose e da peli a base ricurva e punteggiati, cioè da elementi di foglie, trattasi di gambier.

Un altro saggio è il seguente: gr. 3 di sostanza si sciolgono in 25 cm.^{3} di acqua e la soluzione, addizionata di un poco di soluzione diluita di potassa caustica, si sbatte con 50 cm.^{3} di etere di petrolio; dopo separazione dei due strati si osserva l'aspetto dell'etere di petrolio; se questo non è cambiato sensibilmente, trattasi di catecù, se invece ha acquistato una fluorescenza verde marcata, trattasi di gambier.

2. Determinazione dell'acqua. – Si seccano 5 gr. di sostanza a 105° fino a peso costante.

3. Determinazione ed esame delle ceneri. – Si incenerisce il residuo della determinazione precedente. Se le ceneri sono abbondanti, ciò può indicare l'aggiunta di sostanze minerali estranee, la cui natura si può riconoscere all'analisi qualitativa delle ceneri stesse.

4. Ricerca delle sostanze organiche estranee. – La presenza dell'amido e della destrina si può riconoscere nei modi già indicati per gli estratti coloranti di legni da tinta.

Dell'aggiunta di materie tanniche estranee (V. anche al cap. Prodotti tannici) si ha indizio dal fatto che una soluzione alcoolica molto diluita, ottenuta a freddo e filtrata, si colora in nero più o meno intenso anzichè in verde col cloruro ferrico.

L'aggiunta di sangue disseccato si riconosce esaurendo il prodotto con alcool a caldo; il residuo insolubile, seccato, si scalda in tubo da saggio; se si svolgono vapori ammoniacali, ciò indica la presenza del sangue..

5. Prova di tintura. – 10 gr. di cotone o di lana si tingono col 10% di catecù o di gambier con o senza aggiunta di 1% di solfato di rame, impiegando 1 litro di acqua per la lana e ½ litro per il cotone. Il bagno si mantiene all'ebollizione per 1 ora; poi si lascia raffreddare per 3 ore, dopo di che si toglie la fibra dal bagno, la si spreme e la si immerge per mezz'ora in un bagno a 80° col 2% di bicromato potassico; infine si lava nell'acqua corrente e si secca. La tinta risultante si confronta con quella ottenuta in eguali condizioni con un prodotto tipo.

***

Il *Catecù* e il *Gambier* contengono in generale da 12 a 25% di acqua, 2 a 5% di sostanze minerali, 24-48% di acido cacciutannico, 2-12% di catechina.

Il *Kino* ha composizione molto variabile, ed è di solito più ricco di tannino dei precedenti.

COCCINIGLIA E CARMINO

1. Cocciniglia.

La cocciniglia è costituita dal corpo disseccato di un insetto, e si presenta come un granello bruno scuro, ricoperto oppur no da una polvere biancastra.

Viene spesso sofisticata con cocciniglie esaurite della materia colorante e poi disseccate, o inumidite con soluzione di estratti coloranti (specialmente di legno rosso) e spesso spalmate di talco, gesso, spato pesante. Talvolta vi si mescolano anche dei pezzettini o della limatura di piombo. I saggi da farsi sono i seguenti:

1. Ricerca delle sostanze minerali. – Si inceneriscono 5 gr. di sostanza e si pesano le ceneri. Se esse sono abbondanti, vi è sospetto di aggiunta di sostanze minerali, che si riconoscono esaminando qualitativamente le ceneri stesse.

Alcune sostanze minerali possono anche separarsi e riconoscersi sbattendo con acqua la cocciniglia sospetta ed esaminando il deposito che va al fondo dell'acqua.

2. Ricerca dell'estratto di legno rosso. – Una decozione acquosa diluita della sostanza si tratta con acqua di calce: la materia colorante della cocciniglia si separa sotto forma di precipitato violaceo; se il liquido rimane colorato, si ha indizio della presenza di legno rosso.

3. Determinazione della sostanza colorante. – Questa determinazione si fa, secondo Liebermann, polverizzando la sostanza ed esaurendone un dato peso (2 gr.) con acqua bollente; al liquido si aggiunge acetato di piombo ed il precipitato formatosi si raccoglie sopra un filtro tarato, si lava, si secca a 100° e si pesa; poi si incenerisce in crogiuolo di porcellana e si pesano le ceneri. La differenza fra il peso del precipitato secco e il peso delle ceneri rappresenta approssimativamente la materia colorante della cocciniglia.

4. Prova di tintura. – Si fa bollire ripetutamente 1 gr. di cocciniglia polverizzata con acqua, si riuniscono le soluzioni ottenute e si porta il volume ad un litro. Per ogni grammo di tessuto di lana si impiegano 100 cm.^{3} di questa soluzione, che si diluiscono con acqua aggiungendovi 3% di acido ossalico e 1.5% di sale di stagno (riferiti al peso del tessuto). In questo bagno si immerge la lana previamente bagnata, e si scalda gradatamente in modo da arrivare in circa mezz'ora all'ebollizione, che si mantiene poi per altra mezz'ora; indi si lava e si fa asciugare. La tinta ottenuta si confronta con quella fornita in eguali condizioni da un prodotto tipo, col quale, eventualmente, si prepara una scala di tinte adoperando 100, 90, 80... cm.^{3} di soluzione del colorante per grammo di lana.

***

Una *buona cocciniglia* non deve lasciare più di 1% di ceneri, e, se non è stata in parte esaurita, deve contenere 8-10% di sostanza colorante.

2. Carmino.

La sostanza colorante della cocciniglia, precipitata da una sua soluzione mediante un acido debole o mediante allume, costituisce il *Carmino di cocciniglia* o *Carmino* propriamente detto. Questo colore viene in commercio in polvere, in piccoli pani o in trocisci, di color rosso.

Le sofisticazioni più frequenti del carmino si fanno con amido, argilla, ocra, talco, creta, minio, lacche di colori organici sintetici (per esempio, di eosina con piombo ed allumina, di peonina o corallina con barite, di scarlatto di Biebrich con ossido di stagno).

Sul carmino si fanno le ricerche e determinazioni seguenti.

1. Saggi qualitativi. – Il carmino è insolubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere. Con gli acidi si colora in rosso-giallastro. Nell'ammoniaca si scioglie completamente, in rosso intenso. Nella potassa si scioglie in violetto-porpora. Il solfito di sodio non lo scolora. Con una soluzione di cloruro di calce si decolora. Brucia emanando odore di sostanze azotate e lasciando poche ceneri.

2. Determinazione ed esame delle ceneri. – Si inceneriscono in crogiuolo di porcellana 5 gr. di sostanza, e si pesano le ceneri ottenute; indi si esaminano qualitativamente.

3. Ricerca di sostanze estranee in genere. – Si tratta la sostanza con ammoniaca diluita: il carmino puro vi si scioglie completamente, quello misto a sostanze estranee lascia un residuo insolubile. L'amido può riconoscersi in tale residuo, sia col microscopio, sia con la tintura di iodio.

4. Ricerca delle lacche di colori organici sintetici. – La presenza di queste lacche si avverte già di solito bruciando la sostanza; il carmino puro emana odore netto di sostanze azotate, mentre se contiene colori organici sintetici emana anche l'odore caratteristico di questi (in particolare si sente odore di bromo in presenza di eosina, odore fenolico in presenza di peonina o corallina). Anche la presenza di barite, di ossido di piombo, di ossido di stagno (in quantità notevole) nelle ceneri, è indizio di sofisticazione con lacche colorate. Inoltre, la presenza di queste, modifica le reazioni indicate al n. 1. Per alcuni colori organici sintetici valgono poi i seguenti saggi:

L'eosina si riconosce trattando il carmino con acido solforico diluito, sbattendo con etere ed evaporando la soluzione eterea: nel residuo lasciato da questa si può indentificare l'eosina.

Lo scarlatto di Biebrich si riconosce facendo bollire la sostanza con ammoniaca: in presenza di quel colore il liquido assume una tinta rossa-aranciata, mentre col carmino puro si ha un liquido rosso-porpora.

***

Le *ceneri* del *carmino* genuino oscillano di solito dal 5 al 9%, e sono, di regola, costituite per la massima parte di allumina e calce, con piccole quantità di magnesia, alcali ed acido fosforico; contengono però spesso anche tracce di ossido di stagno e di rame, provenienti dai recipienti in cui il carmino fu preparato.

La *sostanza colorante* è contenuta nel carmino in quantità di 30-65%, ma più comunemente di 45-56%.

COLORI ORGANICI SINTETICI

I *Colori* o *Coloranti organici sintetici* od *artificiali* (detti anche comunemente *Colori del catrame*) si classificano, a seconda della loro costituzione chimica e dei gruppi atomici che formano la caratteristica di ciascun colore, in vari gruppi, che sono principalmente i seguenti:

Coloranti nitrati o *Nitro-coloranti*, gruppo non molto numeroso e che comprende principalmente dei colori gialli o aranciati;

Azoossi-coloranti e *Idrazo-coloranti*, anch'essi poco numerosi, e di solito gialli e aranciati;

Coloranti azoici o *Azo-coloranti*, gruppo fra i più numerosi ed importanti, che comprende colori di tinte diverse;

Derivati delle chinonossime o *Nitroso-coloranti*, che comprendono pochi colori, specialmente verdi e bruni;

Coloranti ossichetonici o *Derivati dell'antracene*, gruppo importante e numeroso;

Derivati del di- e *trifenilmetano*, a cui appartengono colori svariati, fra cui quelli così detti di anilina;

Ftaleine o *Derivati della pironina* o *del pirone*, colori il più spesso rossi o violacei, che si collegano sotto certi rapporti al gruppo precedente;

Coloranti chinonimidici, comprendenti i sottogruppi degli *Indofenoli*, delle *Ossazine* e *Tiazine* e delle *Azine*, e a cui appartengono alcuni colori importanti;

Derivati della chinolina e *dell'acridina*, colori non molto numerosi e specialmente gialli, aranciati o rossi;

Coloranti tiobenzenilici o *del tiazolo*, colori gialli, poco numerosi;

Coloranti del gruppo dell'indaco e del tioindaco, od *Indigoidi*, divenuti negli ultimi tempi sempre più numerosi e importanti;

Coloranti allo zolfo, gruppo che anch'esso ha acquistato da qualche tempo grande importanza.

In pratica, si distinguono più comunemente i colori organici sintetici secondo il loro modo di comportarsi rispetto alle fibre tessili e ad alcuni reagenti, in: basici, acidi, diretti, a mordente, al tino, allo zolfo, a sviluppo.

I *Coloranti basici* sono quelli le cui soluzioni vengono decolorate dagli acidi minerali e danno un precipitato colorato col tannino (preferibilmente in presenza di acetato di sodio). La loro soluzione, acidulata con acido solforico e sbattuta con etere, non cede nulla all'etere. Tingono le fibre animali in bagno neutro o leggermente acido per acido acetico e senza mordenti. Tingono le fibre di cotone in bagno di tannino,

Per mezzo di acidi minerali si asportano completamente dalle fibre sulle quali siano stati fissati.

I coloranti basici vengono in commercio per lo più salificati, allo stato di cloruri o anche di solfati, nitrati, acetati, ossalati, o di sali doppi con cloruro di zinco o di ferro.

I *Coloranti acidi* danno soluzioni che non si scolorano con acidi minerali e non precipitano col tannino. Sbattendo con etere la soluzione del colore, acidificata con acido solforico, l'etere scioglie il colore e lascia un residuo quando venga evaporato. Non tingono la lana e la seta in bagno neutro, ma bensì in bagno acido (di regola per acido solforico); sono poco adatti per il cotone.

I colori acidi sono per lo più sali di acidi colorati, e tra essi sono specialmente numerosi i derivati solfonici.

I *Coloranti diretti* o *sostantivi* o *salini* tingono direttamente le fibre vegetali e animali, in un bagno con poco sapone o soda o con sali alcalini, senza bisogno di mordenti. Appartengono a questo gruppo ad es. i colori di benzidina.

I *Coloranti a mordente* non tingono la lana nè il cotone in bagno neutro, nè acido, nè alcalino, ma li tingono soltanto in presenza di un mordente.

I *Coloranti al tino* sono insolubili nell'acqua e vengono fissati sulle fibre riducendoli prima nei loro leucoderivati solubili nell'acqua, quindi si riossidano all'aria sulla fibra; appartengono a questo tipo l'indaco, gli indigoidi e l'indantrene.

I *Coloranti allo zolfo* sono più o meno solubili nell'acqua, ma solubili negli alcali e nei solfuri alcalini; trattati con acido cloridrico, o meglio con acido cloridrico e cloruro stannoso, danno idrogeno solforato riconoscibile all'odore; bruciando emanano odore di anidride solforosa, e lasciano un residuo più o meno abbondante, contenente solfati e solfiti alcalini.

I *Coloranti a sviluppo* si producono direttamente sulle fibre, per ossidazione (es. nero di anilina) o per diazotazione e copulazione (es. primulina, nero diamina). Non vengono quindi in commercio tal quali ma bensì i prodotti che servono a produrli sulla fibra.

I colori organici sintetici possono presentarsi in polvere, in cristalli, in pezzi, ovvero in pasta più o meno acquosa. Presentano tinte diamina svariate, spesso diverse da quella che impartiscono alle fibre; molte volte, specialnente se cristallizzati, hanno iridescenze e riflessi metallici.

La maggior parte di questi colori sono solubili nell'acqua e nell'alcool, taluni soltanto nell'alcool; meno di frequente si sciolgono in altri solventi organici; alcuni sono insolubili anche nell'acqua e nell'alcool. Scaldati all'aria bruciano più o meno facilmente con odore speciale,

I colori organici sintetici possono trovarsi mescolati a sostanze estranee diverse, sia minerali che organiche, talora in quantità anche molto grande, le quali possono provenire dal processo di fabbricazione, ovvero esservi aggiunte sia per graduarne o attenuarne la tinta, sia come addensanti o per facilitarne l'applicazione e la fissazione, sia talora a scopo di frode.

L'analisi di un colore organico sintetico può essere richiesta a vari scopi, cioè: 1) per identificarne la natura; 2) per constatarne la purezza e le eventuali sofisticazioni; 3) per determinarne il valore in rapporto alle sue qualità tintorie.

Delle ricerche e dei saggi da farsi in ciascun caso si tratta nei paragrafi che seguono.

1. Identificazione dei colori.

Dall'osservazione dei caratteri già citati per le diverse categorie di colori, si può già avere un primo indizio sulla loro natura. Per una ricerca sistematica si possono seguire vari metodi, e principalmente quello di Green (basato sul vecchio metodo di Weingärtner) e quello di Rota modificato da Buzzi.

Tali metodi sistematici, che sono esposti qui appresso nelle loro linee generali, permettono di orientarsi sulla natura di un colore e di stabilire a quale gruppo esso appartiene; in quanto però all'identificazione precisa del medesimo, essa non è sempre facile, tanto più che continuamente vengono in commercio colori nuovi. A tale identificazione possono poi servire le reazioni e i saggi che si trovano nei trattati speciali (1).

Prima di procedere alla ricerca sistematica, occorrono però alcuni saggi preliminari, per sapere se si è in presenza di un colore unico o di un miscuglio di più colori (nel quale ultimo caso l'identificazione di essi riesce anche più difficile). Tali saggi preliminari sono specialmente i seguenti:

a) Si proietta un poco del colore organico artificiale che si vuole saggiare, in polvere fina, su carta da filtro, previamente bagnata con acqua o con alcool: nel caso di un miscuglio si formeranno delle macchie variamente colorate.

b) Si fa cadere una piccola quantità di polvere del colore sull'a-

(1) SCHULTZ G : *Farbstofftabellen* (Berlino, 5ª ediz , 1914) Vedi anche i trattati di ALLEN: *Commercial organic analysis*, Vol V (Londra, 4ª ediz.); LUNGE-BERL: *Chemisch-techn. Untersuchungsmethoden*, Vol. IV (Berlino, 6ª ediz.); POST-NEUMANN: *Traité d'analyse chimique, appl. aux essais industriels*, Vol. III (Parigi, 2ª ediz.); G. PANIZZON: *Trattato di chimica delle sostanze coloranti artificiali e naturali*, Milano, 1921, parte II, sez I, pag. 558 e seg.

cido solforico concentrato, posto in una capsula piatta di porcellana: i granellini, cadendo nell'acido, formano delle aureole variamente colorate se trattasi di una mescolanza.

c) Si sospendono verticalmente delle striscie di carta bibula, in modo che la loro estremità inferiore sia immersa in una soluzione diluita del colore: se questo è una miscela, dopo un certo tempo, si osserveranno sulla carta delle zone diversamente colorate.

d) Si tingono successivamente dei fili di lana bianca bene sgrassata, con la soluzione del colore, fino ad esaurimento di questo: i fili si tingono diversamente se trattasi di un miscuglio

1. Metodo Green (2) – I *reattivi* occorrenti per la distinzione in gruppi sono:

1. Una soluzione contenente 5% di tannino e 5% di acetato sodico.

2. Polvere di zinco.

3. Acido acetico diluito (5%).

4. Ammoniaca diluita, acquosa (1 p. di ammoniaca concentrata in 100 p. di acqua) ed idroalcoolica (id. in 50 p. di acqua e 50 p. di alcool).

5. Acido cloridrico diluito (5 p. di acido concentrato in 100 p. di acqua).

6. Una soluzione contenente 1 per mille di permanganato potassico e 2 per mille di acido solforico.

7. Una soluzione contenente gr. 100 di cloruro stannoso in 100 cm.^{3} di acido cloridrico concentrato e 50 cm.^{3} d'acqua.

8. Una soluzione di acetato di piombo al 5%.

9. Soluzioni di soda caustica al 5% e all'1%.

10. Idrosolfito sodico solido.

11. Soluzione contenente 10% di fluoruro di cromo e 5% di acetato sodico.

12. Acido formico diluito (1%).

13. Alcool di 95°, ed etere etilico.

Si distingue innanzi tutto se i colori sono solubili nell'acqua oppure no; la solubilità deve intendersi completa o quasi nell'acqua bollente.

Nel caso dei *colori solubili nell'acqua*, ad una soluzione del colore (a circa 1%) si aggiunge un poco della soluzione tannica 1) sopra citata. Se si ha un precipitato, si è in presenza di *coloranti basici* o *basici a mordente* (Gruppo *A*). Se con la soluzione tannica non si ha un precipitato,

(2) Già pubblicato da molto tempo (*Journ. Soc. chem. Industry*, 1893, pag. 3), e successivamente modificato e completato dall'autore con l'assistenza di A. E. Woodhead. Vedi A. G. Green: *The analysis of dyestuffs* (Londra, 2ª ediz., 1916), pag. 41 e seguenti e tav. IV-VII.

si saggia se il colore tinge direttamente oppure no il cotone non mordenzato: a tal uopo si fa bollire in tubo da saggio, per mezzo minuto, la soluzione del colore (della concentrazione suddetta) con un pezzetto di tessuto di cotone bianco mercerizzato, di circa 2 cm. di lato, indi si toglie il tessuto che si fa bollire per un minuto con ammoniaca diluita (1 : 100). Se il cotone rimane tinto, trattasi di *coloranti salini* o di *coloranti allo zolfo solubili* (Gruppo *B*); se il cotone non è tinto (o debolissimamente tinto) trattasi di *coloranti acidi* o *acidi a mordente* (Gruppo *C*).

Nel caso del *coloranti insolubili nell'acqua* (Gruppo *D*) possono rientrare colori *a mordente, a sviluppo, allo zolfo, al tino.*

Per ciascuno dei quattro gruppi suddetti si procede poi come è indicato qui appresso.

A. Coloranti basici e basici a mordente. – Si tratta la soluzione calda del colore (a circa 1%) con un poco di polvere di zinco, si aggiungono alcune gocce di acido acetico diluito, agitando, e si osserva se la soluzione si scolora. Nel caso affermativo, che è il più comune, si fanno cadere alcune gocce della soluzione decolorata su un pezzo di carta da filtro, e si osserva se la colorazione riappare all'aria in 1-2 minuti, ovvero se all'aria non riappare o soltanto molto lentamente, ma ricompare umettando la carta con una goccia della soluzione acida di permanganato 6) sopraccennata, oppure se la colorazione non riappare più affatto. Nel caso che il colore della soluzione sia rimasto inalterato con zinco e acido acetico, si ripete la riduzione con zinco e acido cloridrico diluito a caldo.

Dai risultati di questi saggi, e di altri successivi, come in qualche caso quello con la soluzione di fluoruro di cromo 11) già accennata, si giudica la natura del colore come è indicato nella Tab. LIV a pag. 704.

B. Coloranti salini e coloranti allo zolfo solubili. – Una piccola quantità del colore in esame si tratta con la soluzione di cloruro stannoso 7) sopra indicata, in un tubo da saggio con la bocca chiusa da un pezzo di carta da filtro il cui centro è umettato con una goccia di soluzione di acetato di piombo, e si scalda a poco a poco fino a ebollizione incipiente, osservando se si forma sulla carta una macchia bruna iridescente. In caso affermativo si è in presenza di colori allo zolfo solubili; nel caso contrario trattasi di colori salini, e si procede al saggio di riduzione con polvere di zinco e acido acetico e successiva riossidazione all'aria, giudicando dai risultati di questi saggi la natura del colore secondo è indicato nella Tab. LV a pag. 705.

TABELLA LIV. *A*) **Coloranti basici e basici a mordente.**

Si tratta la soluzione del colore con polvere di zinco e acido acetico																
Si decolora															Non si altera: *Coloranti del tiazolo e del difenilmetano.* Si tratta la soluzione del colore con polvere di zinco e acido cloridrico	
La colorazione primitiva riappare rapidamente all'aria: *Azine, Ossazine, Tiazine, Colori di acridina.* La soluzione del colorante è							Con l'esposizione all'aria riappare un colore roseo: *Azosafranine*	La colorazione primitiva riappare umettando con permanganato acido: *Coloranti del trifenilmetano* e del *pirone.* La soluzione è				La colorazione non riappare più: *Azocoloranti basici.* La soluzione del colorante è				
rossa: *Azine*	gialla o arancia: *Colori di acridina*	verde: *Tiazine*	azzurra: *Ossazine, Tiazine.* La soluzione del colore, con soluzione di fluoruro di cromo		violetta: *Ossazine, Azine.* La soluzione del colore, con soluzione di fluoruro di cromo			rossa	verde	azzurra	violetta	rossa	arancia o gialla	bruna	Si decolora lentamente	Si decolora lentamente e per ebollizione diviene azzurro-violetta
			precipita: *Colori basici a mordente*	non precipita: *Colori basici*	precipita: *Colori basici a mordente*	non precipita: *Colori basici*										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Safranina, Scarlatto d'indulina, Rosso rodulina, Rosolano	Fosfine, Benzoflavina, Corioflavina, Reonina, Giallo e Aranciato di acridina	Verde azina, Verde metilene	Coreina, Ferrocianina, Cromocianina, Cianina moderna, Ultracianina	Azzurri metilene, tionina, parafenilene, metafenilene, di Meldola, neutro, Nilo, Capri, cresile, di Basilea, nuovo, naftolo, indamina, rodulina; Indazina; Muscarina	Violetto moderno, Ultra-violetto; Eliotropio moderno; Pruno	Violetti ametista, solido cresile, parafenilene, rodulina, metilene; Eliotropi al tannino, rodulina, metilene	Azzurri indone, diazina, indoina; Naftindone; Verde diazina; Nero diazina	Fucsina, Fucsina nuova; Rodamine, Rodine, Irisamina, Pironina, Rosso d'acridina	Verdi malachite, brillante, Vittoria, metile, etile, al cromo	Azzurri Vittoria, notte, al cromo, rodulina; Setoglaucina, Setocianina	Violetti metile, in cristalli, di Hofmann, benzile, etile	Rossi Janus, diazina	Crisoidina, Fosfina nuova, Azofosfina, Aranciato al tannino, Giallo Janus	Bruni Bismarck, al tannino	Tioflavina T, Giallo metilene	Auramina

Tabella LV.

B) Coloranti salini ed allo zolfo solubili.

Si tratta il colore con cloruro stannoso, facendo agire i vapori che si svolgono sulla carta umettata di acetato di piombo

La carta si annerisce: *Coloranti allo zolfo*	La carta non si annerisce o quasi affatto: *Coloranti salini*. Si tratta la soluzione del colore con polvere di zinco e acido acetico							
	Il colore si riduce molto lentamente e incompletamente: *Coloranti del tiazolo*	Si decolora: il colore riappare all'aria: *Coloranti derivati dallo stilbene*	Si decolora; il colore non riappare all'aria: *Coloranti azoici*. La soluzione del colorante è					
			rossa	gialla, aranciata o bruna	verde	azzurra	violetta	nera
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Colori auranol, cross-dye, eclipse, immedial, catigeni, criogeni, pirogeni, tiogeni, tionici	Primulina, Tioflavina S; Gialli di cloramina, oriolo, Colombia, dianile, tiazolo, ossidiamina, solido diamina B, 2 F, M; Clorofenina, Mimosa, Nitrofenina	Gialli di naftamina, diretto, Mikado, sole, solido diamina A, solido difenile; Aranciati Mikado, di cloramina, stilbene; Difenilcrisoina, Difenilcitromina	Colori rosa, rossi, scarlatti, granati, bordeaux, corinto, rubini e marroni delle serie benzo, cloramina, clorantina, clorazolo, Colombia, Congo, per cotone, diamina, dianile, difenile, diretti, formal, naftamina, ossamina, ossidiamina, para, rosantrene, sultano, titano, toluilene, ecc.; Rossi autocromo, di antracene; Benzoporporina, Porporina brillante, Erica, Geranina, Rosazurina	Colori gialli, aranciati, catechina e bruni delle serie benzo, catecu, Chicago, clorazolo, Congo, per cotone, cupranile, diamina, dianile, difenile, naftamina, ossamina, ossidiamina, para, pluto, piramina, toluilene, Zambesi, ecc.; Aranciati autocromo, brillante, polare; Gialli brillante, cresotina, polare; Crisamina, Crisofenina; Bruni diretti	Colori verdi e oliva delle serie benzo, cloramina, clorantina, clorazolo, Colombia, diamina, dianile, difenile, diretti, Eboli, naftamina, ossamina, para, ecc.	Colori azzurri, nero-azzurri, cianine, azurine delle serie benzo, Chicago, cloramina, clorantina, clorazolo, Colombia, Congo, Coomassie, per cotone, diamina, diaminerale, dianile, difenile, diretti, Eboli, formal, naftamina, ossamina, para, solamina, toluilene, Zambesi, ecc.; Azzurri autocromo B, cupramina brillante; Diaminogeni; Diazurina, Indazurina, Naftazurina	Colori violetti ed eliotropi delle serie benzo, Congo, cloramina, clorazolo, Colombia, diamina, dianile, difenile, diretti, formal, naftamina, ossamina, ossidiamina, para, rosantrene, ecc.; Malva azoico, Violetto azoico	Colori neri e grigi delle serie benzo, cloramina, clorazolo, Colombia, Coomassie, per cotone, diamina, diaminerale, dianile, difenile, diretti, formal, ingrain, naftamina, ossamina, ossidiamina, para, pluto, titano, toluilene, Zambesi, ecc.; Melanterina

TABELLA LVI. *C*) **Coloranti a**

				Si tratta la soluzione del c					
				Si decolora					
Non si altera: *Coloranti della chinolina*	La colorazione primitiva riappare all'aria: *Azine, Ossazine, Tiazine, Coloranti del pirone*	La colorazione primitiva riappare umettando con permanganato acido: *Coloranti del trifenilmetano e del pirone*. Si acidifica la soluzione acquosa del colore con acido cloridrico s si estrae con etere		La colorazione primitiva non riappare più: *Coloranti azoici, Nit* poi bollire il tessuto con ammoniaca diluita					
				Il colore è estratto da ambedue i tessuti: *Coloranti acidi*. La soluzio del colorante è					
		L'etere si colora	L'etere non si colora	rossa	gialla aranciata o bruna	verde	azzurra	violetta	nera
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gialli di chinolina, di chinaldina	Induline e Nigrosine solubili; Rosinduline, Azocarmino; Indocromina; Azzurri naftile, delfino; Lanoglaucina; Cianina acida; Verde di alizarina B; Violetto acido solido; Violamine; Tiocarmino; Carmino d'indaco	Uranina, Eosina, Metileosina, Scarlatto di eosina, Eritrosina, Flocsina, Rosa Bengala, Cianosina, Violetto metacromo	Eosina, Flocsina, Rosamina e Rodamina acide; Fucsina acida; Violetti acidi, alcalini, Guinea; Azzurri alcalini, solubili, all'acqua, patentati, Nettuno, xilene, metile, per lana; Cianina, Eriocianina, Erioglaucina, Erioviridina; Verdi acidi, Guinea, Nettuno, per lana, agalma, alcalino solido	Rossi naftolo, acido azoico, cromazone, solido, Guinea, per lana; Scarlatti di Biebrich, doppio brillante, di croceina, palatino, Vittoria, per lana; Amaranto, Azococcina, Azoeosina, Azofucsina, Lanafucsina, Cocciniglia brillante, Croceina brillante, Eriocarmino, Eriofloesina	Gialli Martius, naftolo S, Vittoria; Tartrazina; Gialli solidi, brillante, azoico, metanile; Tartrafenina, Azoflavina; Aranciati II, IV, solidi, brillante, di croceina; Bruni acido, solido, resorcina, Guinea, Nettuno, per lana	Verde naftolo G	Azzurri azoici, per panno, erio solido brillante, lanacile; Nero-azzurri Domingo, cresolo, naftolo, naftilamina, fenile; Azocianina, Ortocianina	Violetti azoico acido, Domingo, etile acido, lanacile, omega, Vittoria, per lana; Porpora erio solido	Neri acido, agalma, alfanol, amidonaftolo, antracite, azoici, di Biebrich, Coomassie per lana, Guinea, cresolo, naftolo, naftilamina, palatino, fenilamina, solfocianina, tolile, Vittoria, per lana

1 acidi a mordente.

n polvere di zinco e acido acetico

						Non si decolora, ma cambia tinta: *Colori di antracene*. La soluzione ridotta è		
trosocoloranti. Si tinge la lana mordenzata e non mordenzata, e si fa						rossa	da giallo-chiara ad aranciato-bruna; per aggiunta di poche gocce di idrato sodico (al 5%)	
Il colore non è estratto o quasi dal tessuto mordenzato: *Coloranti acidi a mordente*. La soluzione del colorante è							non cambia	il colore diviene più intenso e volge all'azzurro
rossa	gialla, aranciata o bruna	verde	azzurra	violetta	nera			
11	12	13	14	15	16	17	18	19
Rossi acidi al cromo, di antracene, di alizarina, di antracene al cromo, diamante, eriocromo, omega, palatino al cromo; Granati acido di alizarina, solido al cromo; Bordeaux solido al cromo, eriocromo; Oliva eriocromo; Violetti palatino al cromo, di antracene al cromo; Azzurri al cromo	Gialli di alizarina, di antracene, di azoalizarina, al cromo, eriocromo, metacromo; Aranciati di antracene, di azoalizarina, al cromo, diamante, salicina; Fosfina eriocromo; Bruni di antracene, acido di alizarina, eriocromo, al cromo.							
		Verde al cromo G.						
			Cromocianine; Azzurri metacromo, palatino al cromo					
				Verdi acidi di alizarina 2 B, al cromo, diamante, eriocromo, Cipro; Violetti ossicromo, eriocromo, acido di alizarina, solido al cromo; Azzurri monocromo, ossicromo, salicina				
					Neri acidi di alizarina e di antracene, al cromo acido, di antracene al cromo, al cromo solido, diamante, eriocromo, monocromo, omega al cromo, ossicromo, palatino al cromo, salicina			
						Alizarincianolo E F, Alizarinsafirolo, Alizarincianina diretta, Antracianina, Antrazurolo brillante; Azzurri diretti di alizarina E B, E 3 B, di antrachinone; Verde di alizarina G		
							Alizarinastrolo, Alizarinuranolo, Alizarincianolo B, Alizarinirisolo, Alizaringeranolo, Alizarinrubinolo, Alizarinviridina; Azzurro diretto di alizarina B; Violetti di alizarincianolo, diretto di alizarina, di antrachinone; Verdi di alizarincianina, di alizarina brillante, diretto di alizarina, di antrachinone, monocromo,	
								Rossi di alizarina S; Aranciato di alizarina S W; Alizarincianina brillante; Azzurri di alizarina S, di antracene S; Verdi di alizarina S; Nero di alizarina S; Ceruleina S

C. Coloranti acidi ed acidi a mordente. – Si tratta la soluzione del colore con polvere di zinco e acido acetico, nel modo già indicato; e si osserva se il colore resta inalterato, ovvero se si ha decolorazione o cambiamento di colore. Se si ha decolorazione, si osserva se la colorazione primitiva riappare spontaneamente all'aria, o per aggiunta di permanganato acido, ovvero se non riappare più affatto; e in quest'ultimo caso, si procede a un saggio di tintura su lana mordenzata e non mordenzata. A tal uopo si immergono nella soluzione del colore, addizionata di una o due gocce di acido formico diluito 12) sopra indicato, dei pezzetti di tessuto di lana bianca (sgrassata) di circa 2 cm. di lato, e dei pezzetti dello stesso tessuto mordenzato (facendolo bollire per 1 ora in una soluzione contenente bicromato potassico in quantità di 3% del peso della lana). Si scalda all'ebollizione, si mantiene per un quarto d'ora in bagno d'acqua bollente, indi si lavano e si fanno bollire i pezzetti di tessuto con ammoniaca diluita 4) sopra indicata (idroalcoolica nel caso di colori neri), e si osserva se il tessuto rimane tinto. Se l'ammoniaca porta via il colore da ambedue i tessuti, trattasi di coloranti acidi; se il tessuto mordenzato rimane tinto, di coloranti acidi a mordente.

Dai risultati di questi saggi ed eventualmente di altri successivi si giudica la natura del colore, come è indicato nella Tab. LVI a pag. 706.

D. Coloranti insolubili nell'acqua. – Si scalda una piccola quantità del colore in esame con soluzione di soda caustica al 5%, e si osserva se vi è solubile oppure no.

Nel caso affermativo, si aggiunge alla soluzione alcalina un poco di polvere di zinco e di ammoniaca, e si fa bollire: la soluzione si decolora oppure volge al giallo bruno o al bruno; si osserva quindi se il colore primitivo riappare o no all'aria. Per l'ulteriore suddivisione serve il saggio già descritto col cloruro stannoso.

Se il colorante è insolubile nella soda caustica, si prova se è solubile in alcool di 95° all'ebollizione. Per l'ulteriore suddivisione poi si ricorre, pei coloranti solubili in alcool, al saggio con polvere di zinco ed acido acetico; per quelli insolubili in alcool, al saggio col cloruro stannoso e a quello con idrosolfito sodico. Quest'ultimo si eseguisce scaldando un poco di sostanza verso 80°, per 5-10 minuti, con quantità circa uguale di idrosolfito sodico solido e con un poco di soluzione di soda caustica all'1%; la sostanza si scioglie riducendosi a leucoderivato, del quale si osserva il colore.

Il procedimento è riassunto nella Tab. LVII a pag. 709.

Tabella LVII.

D) Coloranti insolubili nell'acqua.

Si tratta a caldo il colore con idrato sodico al 5%								
Si scioglie. Si fa bollire la soluzione alcalina con polvere di zinco e ammoniaca			Non si scioglie. Si tratta il colore con alcool di 95° all'ebollizione					
Si decolora o volge al giallo bruno o al bruno; il colore primi ivo riappare all'aria. Si tratta il colore col cloruro stannoso, facendo agire i vapori sulla carta all'acetato di piombo		Si decolora; il colore non riappare all'aria: *Nitroso- ed Azo-coloranti a mordente*	Si scioglie. Si tratta la soluzione alcoolica con polvere di zinco e acido acetico			Non si scioglie. Si tratta il colore con cloruro stannoso esponendo ai vapori la carta all'acetato di piombo		
La carta si annerisce: *Coloranti allo zolfo*	La carta non si annerisce: *Coloranti a mordente di antracene, del pirone e delle os sazine*		Il colore resta inalterato: *Coloranti della chinolina*	Si decolora; il colore riappare all'aria o con permanganato acido: *Azine, Coloranti del trifenilmetano*	Si decolora permanentemente: *Nitro- ed Azo-coloranti*	La carta si annerisce: *Coloranti allo zolfo al tino*	La carta non si annerisce: Si tratta il colore con idrosolfito sodico e con idrato sodico all'1%. Il colore si scioglie: *Coloranti al tino*	
							Soluzione gialla o aranciata chiara: *Indigoidi*	Soluzione di colore scuro: *Coloranti di antracene e di naftacene*
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Colori auranol, cross-dye, eclipse, immedial, catigeni, criogeni, pirogeni, tiogeni, tionici	Alizarina, Antraporporina, Flavoporporina, Porporina; Bruno e Azzurro di antracene; Granato, Marrone, Azzurro, Bordeaux, Nero e Bruno di alizarina; Alizarincianina, Nero di alizarincianina; Gallocianina, Galloflavina, Resoflavina, Gallein a, Ceruleina	Giallo di alizarina 2 G, R; Giallo di antracene 2 G; Gambina, Diossina; Verdi di Russia, di Alsazia, di resorcina; Viridone FF	Giallo di chinolina solubile nello spirito	Induline e Nigrosine solubili nello spirito; Nero e Azzurro allo spirito; Nero per olio; Melasina	Colori Sudan; Gialli per olio, per burro; Aranciato, Rosso, Scarlatto, Vermiglio per olio; Colori litol, pigmento, Hansa; Rossi autol, elio solido, per lacca, permanenti	Azzurri, Bruno, Oliva, Violetto idrone; Nero, Azzurro, Bruno, Verde, Oliva cibanone; Oliva indantrene; Bruno algol B; Oliva e Verde scuro algol; Bruno e Verde scuro leucol; Nero clindone, Aranciato clindone D, Azzurro clindone 3 R; Nero indo-carbone	Indaco, Bromoindaco, Indaco brillante, Indaco di alizarina; Colori a tino della serie ciba, clindone, tioindaco; Scarlatto algol; Verde tioindone; Rosso al tino	Colori a tino delle serie algol e indantrene; Aranciato cibanone; Antraflavone; Scarlatto solido clindone C, Aranciato clindone G R N, Neri clindone G, 2 R G, Giallo clindone R N, Bruni clindone A N, C R; Gialli ciba G, 2 R, 5 R, indaco 3 G; Rosso ciba R; Scarlatto ciba G; Bruno ciba R; Bruno leucol B; Verde scuro leucol B; Giallo leucol G; Scarlatto tioindaco 2 G; Giallo sirio; Gialli e Rosa solidi elio

II. Metodo Rota-Buzzi (1). – Per la prima distinzione in gruppi, che si fonda sull'azione riducente del cloruro stannoso in presenza di acido cloridrico, e successiva prova di riossidazione, occorrono i seguenti *reattivi*:

1. Soluzione di cloruro stannoso, ottenuta sciogliendo lo stagno in acido cloridrico concentrato e poi diluendo con 3 parti di acqua.
2. Soluzione di idrato sodico al 10%.
3. Soluzione di cloruro ferrico al 10%.

Si osserva anzitutto se il colore in esame è ridotto dal cloruro stannoso. A tal uopo, a circa 5 cm.^{3} di soluzione acquosa o idroalcoolica diluita (a circa 1 : 10000) del colore si aggiungono 5-10 gocce di acido cloridrico concentrato e poi altrettante di cloruro stannoso, e si scalda, agitando, fino a incipiente ebollizione.

Se si ha decolorazione, si divide in due porzioni la soluzione così ridotta, e si osserva se il colore primitivo riappare: per agitazione all'aria dopo neutralizzazione con idrato sodico, o mediante trattamento con cloruro ferrico. Se il colore non riappare, trattasi di *Coloranti riducibili e non riossidabili* (Gruppo *A*); se il colore riappare, trattasi di *Coloranti riducibili a leucoderivati e riossidabili* (Gruppo *B*).

Se col cloruro stannoso non si ha decolorazione, trattasi di colori non riducibili (*Coloranti carbochinonici*). In tal caso si tratta un poco della soluzione primitiva del colore con idrato sodico in leggero eccesso, scaldando se occorre: se la soluzione si scolora più o meno o precipita, trattasi di *Coloranti aminici* (Gruppo *C*); se invece il colore e la solubilitá aumentano, trattasi di *Coloranti fenolici* (Gruppo *D*).

Per ciascuno dei quattro gruppi suddetti si procede poi come è indicato più oltre; prima però si ricerca anche la natura del colore secondo le sue proprietà tintorie, mediante prove di tintura su lana e cotone non mordenzati, su lana mordenzata con solfato di alluminio e cremor di tartaro, su lana mordenzata con fluoruro di cromo e cremor di tartaro, su cotone mordenzato con tannino e successivamente con tartaro emetico, su cotone mordenzato all'acetato di alluminio, e su cotone mordenzato all'acetato di cromo. Da tali prove si conclude secondo lo schema seguente:

---

(1) G. Rota: Nuovo metodo di analisi delle materie coloranti artificiali derivate dal catrame *L'Industria*, 1891, pag. 698 e *Rivista d'igiene e sanità pubblica*, IV, 1893, pag. 789. Buzzi: da comunicazione privata di un lavoro inedito, e da *Atti del 2° Congresso naz. di Chim. appl. in Torino* (1911), pag. 515. Vedi anche rapporto di F. Reverdin alla Commissione internaz. di analisi (Sottocommiss. XI) nel Congresso internaz. di Chimica appl. a New York (1912).

Il cotone e la lana, anche non mordenzati, si tingono in bagno di colore addizionato di solfato di sodio; la lana naturale tinta cede il colore, in mezzo leggermente alcalino, al cotone bianco			*Coloranti sostantivi*
Il cotone non mordenzato si tinge poco o punto in bagno di colore addizionato di solfato di sodio, anche acidificato con acido acetico	La lana naturale e quella mordenzata si tingono ugualmente in bagno addizionato di solfato di sodio e acidificato con acido acetico	Il cotone mordenzato all'alluminio o al cromo non si tinge, quello al tannino si tinge fortemente in bagno come sopra; la lana naturale tinta cede in mezzo leggermente alcalino il colore al cotone mordenzato al tannino	*Coloranti basici*
		Il cotone mordenzato si tinge poco o punto; la lana naturale tinta non cede il colore in mezzo leggermente alcalino al cotone bianco, e riprende per acidificazione il colore ceduto al mezzo alcalino	*Coloranti acidi*
	La lana naturale si tinge in bagno come sopra, ma la tinta è poco resistente al sapone; la lana mordenzata si tinge più intensamente e dà tinta più resistente; la tinta varia col variare dei mordenti	Il cotone mordenzato si tinge poco intensamente	*Coloranti fenolici acidi*
		Il cotone mordenzato al tannino si tinge poco o punto, quello all'alluminio e al cromo si tingono fortemente	*Coloranti fenolici veri*

Ecco ora per sommi capi, il procedimento da seguire per ciascuno dei quattro gruppi *A*, *B*, *C*, *D* precedentemente indicati.

A. Coloranti riducibili e non riossidabili. – Appartengono a questo gruppo i nitro-, nitroso-, azo-, azoossi- e idrazocoloranti, che si distinguono come è indicato nella seguente Tab. LVIII.

Tabella LVIII.

A) **Coloranti riducibili e non riossidabili.**

La soluzione del colorante si colora in aranciato con alcali; il colorante deflagra col riscaldamento; la lana viene tinta in bagno acido: *Nitrocoloranti*			La soluzione alcoolica dà colorazione azzurra con fenolo e acido solforico concentrato (Reaz. di Lieber-mann); con solfato ferroso lacca verde: *Nitrosocoloranti*	La soluzione non dà le reazioni indicate per le due suddivisioni precedenti: *Azo-*, *Azoossi-* e *Idrazocoloranti*				
L'etere estrae il colore dalla soluzione alcalina *Nitramine*	L'etere non estrae il colore dalla soluzione alcalina: *Nitrofenoli*			*Basici*	*Acidi*	*Fenolici acidi*	*Fenolici*	*Sostantivi*
	L'etere estrae il colore dalla soluzione acida: *non solfonati*	L'etere non estrae il colore dalla soluzione acida: *solfonati*						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aurauzia	Acido picrico, Giallo Vittoria, Giallo Martius	Giallo Naftolo S	Verde naftolo B, Diossina, Gambina	Bruno Bismarck, Crisoidina, ecc.	Azoflavina, Aranciato di crocein a, Ponceaux, Scarlatti, Surrogato di oricello, Roccellina, Violetto azoico acido, ecc.; Tartrazina	Giallo diamante, Rosso per panno, Cromotropi, ecc.	Flavina diamante G, Gialli di alizarina G G W e R W, ecc.	Colori benzo, diamina, Congo, Colombia, diretti, ossamina, ossidiamina, ecc.; Giallo e Arancio Mikado, Curcumeina

B) Coloranti riducibili e riossidabili. – Spettano a questo gruppo i coloranti chinonimidici, ed inoltre il carmino d'indaco. Per l'ulteriore esame si procede come è indicato nella seguente Tab. LIX.

Tabella LIX.

B) Coloranti riducibili e riossidabili.

La riduzione col cloruro stannoso e acido cloridrico avviene facilmente a freddo			La riduzione col cloruro stannoso e acido cloridrico avviene difficilmente e soltanto a caldo: *Azine*	
Il colorante non contiene zolfo, ed ha carattere basico o fenolico: *Indamine, Indofenoli, Ossazine*	Il colorante contiene zolfo (non sotto forma solfonica), ed ha carattere basico, fenolico acido od acido: *Tiazine*	Il colorante è solfonato	*Basiche*	*Acide*
1	2	3	4	5
Azzurri metilene nuovo G G, Nilo, nuovo, Capri; Gallocianina, Fenocianina, ecc.	Azzurri metilene, metilene nuovo N, di alizarina brillante; Tiocarmino, ecc.	Carmino d'indaco	Safranina, Eliotropio al tannino, Rosso di Magdala, Verde azina; Induline e Nigrosine solubili nello spirito, ecc.	Rosinduline, Azocarmino; Induline e Nigrosine solubili nell'acqua, ecc.

C) Coloranti non riducibili, aminici (aminocarbochinonici). – Entrano in questo gruppo i derivati aminici del di- e trifenilmetano, i coloranti dell'acridina, della chinolina e del tiazolo, che si distinguono come è indicato nella seguente Tab. LX.

Tabella LX.

C) Colori non riducibili aminici.

L'etere estrae il colore dalla soluzione acquosa o idroalcoolica resa lievemente alcalina; lo strato etereo agitato con acido acetico lo colora in:				L'etere non estrae il colore dalla soluzione alcalina (lo strato agitato con acido acetico non dà colorazione)	
giallo o aranciato, con fluorescenza: *Coloranti di acridina*	giallo, senza fluorescenza: *Auramine*	rosso, con fluorescenza: *Fironine, Rodamine*	rosso, violetto, verde o azzurro, senza fluorescenza: *Coloranti del trifenilmetano*	Il colore si fissa sulla lana in bagno acido (colorante acido): *Coloranti del trifenilmetano solfonati*	Il colore si fissa direttamente sul cotone (colore sostantivo): *Coloranti del tiazolo*
1	2	3	4	5	6
Giallo e Arancio di acridina, Benzoflavina, Fosfina, ecc.	Auramina	Pironina; Rodamine, Rodine, ecc.	Fucsina; Violetti metile, etile, regina; Azzurri di anilina, Vittoria; Verdi malachite, metile, brillante, Vittoria, ecc.	Fucsina acida, Violetto acido; Verdi acido, Guinea; Azzurri alcalino, marino, ecc.	Tioflavina, Policromina

D) Coloranti non riducibili fenolici (ossicarbochinonici). – A questo gruppo spettano le ftaleine, i derivati ossidrilici del trifenilmetano, i coloranti ossichetonici; rientrerebbero pure in esso molte sostanze coloranti vegetali (p. es. quelle del legno giallo, del quercitrone, dello scotano, dei grani gialli, dell'erba guada, ecc.). Il gruppo può suddividersi come é indicato nella seguente Tab. LXI.

Tabella LXI.

D) Coloranti non riducibili fenolici.

Si tratta la soluzione idroalcoolica del colore con poche gocce di soluzione diluitissima di cloruro ferrico (1 :1000)			
La soluzione resta inalterata o quasi		La soluzione volge al verde o violetto-oliva: *Coloranti ossichetonici*	
Il colore non si fissa stabilmente sulla lana; la soluzione alcoolica, anche resa alcalina, non è fluorescente: *Coloranti del trifenilmetano*	Il colore tinge la lana in bagno acido; la soluzione alcoolica, o quella alcalina, è di solito fluorescente: *Ftaleine*	La sostanza dà con potassa caustica diluita soluzione gialla: *Coloranti monochetonici*	La sostanza dà con potassa caustica diluita soluzione rossa, violacea, azzurra o verde: *Coloranti chinonici*
1	2	3	4
Aurina, Corallina	Eosine, Eritrosine, Flocsina, Rosa Bengala	Giallo di alizarina A; vari coloranti naturali	Alizarina, Colori di alizarina e di antracene

2. Ricerca delle sostanze estranee nei colori.

Fra le sostanze estranee che possono trovarsi nei colori organici sintetici (oltre all'acqua, specialmente nei colori in pasta), alcune possono provenire dal processo di fabbricazione, come il cloruro e il solfato di sodio; altre, come il cloruro di zinco e il cloruro ferrico, possono formare parte integrante di alcuni colori, che si preparano appunto in forma di sali doppi con detti cloruri; altre possono costituire dei mordenti mescolati al colore, come ad es. sali di alluminio, di ferro, di cromo, di antimonio, di rame, cremor tartaro, tannino, ecc.

Varie sostanze, come il carbonato di sodio (specialmente nelle eosine), il solfato di magnesio, la destrina, l'amido, il glucosio, lo zucchero, possono essere aggiunte ai colori per graduarne la tinta o come addensanti; altre per facilitarne l'uso a determinati scopi, come sostanze grasse, acidi grassi, paraffina o ceresina, (nei colori per grassi e cere).

Infine, varie fra le sostanze già nominate possono essere aggiunte ai colori organici per sofisticarli, e allo stesso scopo possono trovarvisi mescolate anche altre sostanze, come ossalato potassico e acido ossalico (che furono riscontrati nella fucsina), polveri di bronzo (nei colori a riflessi metallici). L'arsenico può riscontrarsi come impurezza in alcuni colori di anilina, e specialmente in alcune fucsine.

La ricerca ed eventualmente la determinazione delle principali sostanze estranee sopra citate, si fa nei modi seguenti.

1. Determinazione dell'acqua. – Questa si fa nei colori in pasta, seccando un peso noto di sostanza a 100° fino a peso costante.

2. Ricerca e determinazione del cloruro di sodio. – La ricerca diretta col nitrato d'argento nella soluzione del colore acidulata con acido nitrico, non si può fare in tutti i casi, perchè molti colori basici sono allo stato di cloridrati e danno la reazione del cloro col nitrato di argento. In questi casi bisogna bruciare cautamente il colore, o carbonizzarlo completamente, riprendere il residuo con acqua, filtrare e nel filtrato ricercare il cloro e il sodio coi soliti metodi.

Alcuni colori contenenti alogeni, come le eosine, possono lasciare ceneri contenenti sali alogenici. In tal caso, per ricercarvi il cloruro sodico, si può esaurire con etere la soluzione del colore, acidificata con acido solforico, e poi ricercare il cloro e il sodio nel liquido acquoso.

Nel caso di colori solubili nell'alcool, basta trattarli con questo solvente e ricercare il sale nel residuo insolubile.

Volendo determinare quantitativamente il cloruro sodico, si seguono gli stessi metodi, partendo da una quantità pesata di colore e dosando il cloro nelle ceneri o nel liquido acido esaurito con etere, coi

soliti processi. Dalla quantità di cloro si calcola il cloruro sodico (1 p. di cloro = 1.6486 p. di cloruro sodico).

3. Ricerca e determinazione del solfato di sodio. – La presenza di questo sale nelle ceneri di un colore, non è sempre indizio di un'aggiunta di solfato sodico al colore, perchè anche i colori solfonici lasciano abbondanti ceneri contenenti solfato sodico. La ricerca del sale aggiunto va quindi fatta nei modi seguenti.

Alla soluzione del colore, acidulata con acido cloridrico, si aggiunge cloruro di bario, che dà un precipitato contenente, oltre al solfato di bario se era presente il solfato sodico, anche il sale di bario del colore solfonato. Si raccoglie il precipitato su filtro, e lo si tratta con carbonato ammonico, che trasforma il solfonato in carbonato di bario; si lava la parte insolubile, poi si tratta con acido cloridrico diluito, che scioglie il carbonato di bario; un residuo di solfato di bario sarà dovuto alla presenza del solfato di sodio mescolato al colore.

Partendo da una quantità pesata di colore e pesando poi il solfato di bario ottenuto, dopo conveniente lavatura, essiccazione e calcinazione, si può conoscere la quantità di solfato sodico aggiunto (1 p. di solfato di bario = 0.6086 p. di solfato di sodio).

Nel caso di colori azoici si può trattarne la soluzione acquosa con cloruro sodico purissimo, in modo da precipitare completamente il colore solfonico, e nel liquido filtrato ricercare il solfato sodico coi soliti mezzi.

Nel caso di colori solubili nell'alcool, basta trattare il colore con alcool; il solfato sodico aggiunto rimane indisciolto.

4. Ricerca del solfato di magnesio. – Si ricerca la magnesia nelle ceneri; la sua presenza è segno di aggiunta di solfato di magnesio al colore.

5. Ricerca dei carbonati alcalini. – Un colore mescolato a carbonati alcalini fa effervescenza con gli acidi. Si può determinare l'anidride carbonica e da questa dedurre il carbonato.

6. Ricerca e determinazione della destrina. – Si riconosce la presenza di destrina al suo odore speciale, anche meglio sensibile se si scioglie il colore in acqua calda o lo si riscalda direttamente in un tubo da saggio.

Per la determinazione, si prendono 1-2 gr. del colore, si trattano con alcool di 95° circa, si lascia depositare, si decanta il liquido; il residuo si scioglie in pochissima acqua e si riprecipita con alcool; si decanta il liquido, si lava il residuo con alcool, lo si secca a 100° e si pesa. Si conferma che esso è formato da destrina sciogliendolo in acqua e osservando al polarimetro.

Se il colore è insolubile nell'acqua, basta trattare con acqua e ricercare e determinare la destrina nel liquido acquoso.

7. Ricerca dell'amido. – Si tratta il colore a freddo con acqua o con alcool; il residuo insolubile si esamina al microscopio.

8. Ricerca del glucosio e dello zucchero. – Questi, nei colori insolubili nell'acqua, ricercansi nell'acqua con cui siasi lisciviato il colore. Nei colori solubili in acqua e in alcool, si può trattare a freddo con alcool assoluto (meglio addizionato di un poco di etere) ed esaminare il residuo insolubile.

Si può anche trattare una soluzione acquosa del colore con acetato basico di piombo (se il colore è basico, conviene precipitarlo prima con tannino), eliminare l'eccesso di piombo, filtrare, e ricercare o dosare nel liquido gli zuccheri col saccarimetro o col liquido di Fehling.

9. Ricerca dei grassi, acidi grassi, paraffina, ceresina. – Si tratta la sostanza a freddo con etere; si filtra e si lava con etere il residuo insolubile. Il liquido etereo si agita in un separatore con acido cloridrico abbastanza concentrato, separando lo strato acquoso acido e ripetendo il trattamento finchè il liquido etereo sia decolorato il più possibile; si agita poi ripetutamente con acqua per eliminare l'eccesso di acido, si filtra il liquido etereo per filtro asciutto, e si evapora l'etere. Il residuo ottenuto si esamina, determinandone il numero di acidità e di saponificazione, ed eventualmente separandone le sostanze insaponificabili e osservandone le proprietà.

10. Ricerca dell'arsenico. – Questa può farsi con l'apparecchio di Marsh (V. Vol. I. pag. 79). Per la determinazione, si tratta una soluzione acidulata del colore con acqua di bromo, poi con ammoniaca in eccesso; si filtra, se è necessario, indi si aggiunge la mistura magnesiaca e si procede come di consueto.

11. Ricerca dei metalli pesanti. – Si eseguisce nelle ceneri, ricordando però, che la presenza di ferro o di zinco può dipendere dalla natura di alcuni colori, che sono sali doppi con cloruro ferrico o cloruro di zinco (V. indietro).

3. Valore tintorio dei colori.

Oltre la ricerca delle sostanze estranee, occorre anche sapere quanta sostanza colorante reale sia contenuta in un colore e se questo corrisponda, per le sue proprietà tintorie, a quanto è richiesto da chi deve adoperarlo.

Per avere i dati necessari onde poter rispondere in proposito bisogna fare le prove 1 e 2 di confronto con un colore *tipo* dello stesso genere di quello esaminato, il quale abbia la purezza e il valore desiderati.

1. Saggio colorimetrico. – Pesi uguali del colore in esame e del colore tipo si sciolgono in quantità uguali di acqua o di alcool, poi si

compara l'intensità di tinta delle due soluzioni per mezzo di un colorimetro.

2. Prove di tintura. – Col colore in esame e col colore preso come tipo, si tingono delle quantità uguali di filati o di tessuti, di lana, di seta, di cotone, secondo l'uso cui il colore è destinato; poi si comparano le tinte ottenute.

È da avvertire che le prove di tintura non danno risultati attendibili se non sono eseguite in condizioni identiche col colore esaminato e col tipo, per quanto riguarda la concentrazione e la temperatura del bagno, le sostanze ad esso aggiunte, la durata dell'operazione, i trattamenti preliminari (per es. il modo di mordenzatura) e successivi (lavaggio asciugamento, ecc.).

Se in tali prove il colore in esame ha dato una tinta meno intensa del tipo, si ripete l'operazione adoperando, per la stessa quantità di fibra, quantità gradatamente minori del colore tipo, in modo da formare una scala di tinte di confronto, per stabilire a quale di esse corrisponde la tinta ottenuta col colore in esame.

Naturalmente il procedimento di tintura varia secondo le sorta di colori (basici, acidi, a mordente, sostantivi). Però, per trarre conclusioni sicure, occorre seguire, nelle prove in piccolo, lo stesso procedimento che si adopererebbe nella tintura industriale, e che è di solito indicato nelle istruzioni con le quali le case produttrici accompagnano i colori da esse messi in commercio.

3. Resistenza ai diversi agenti – Le prove di resistenza si fanno fissando il colore su cotone o su lana e quindi saggiando come è indicato avanti (V. Cap. XVIII. Fibre tessili. Ricerca della resistenza delle tinte).

Capitolo XVIII.

FIBRE TESSILI, FILATI, TESSUTI

Delle numerose fibre tessili conosciute, poche relativamente hanno importanza commerciale; fra queste le principali sono: il cotone, il lino, la canapa, il ramiè, la juta, la lana, la seta, la seta artificiale. Con queste fibre tessili si fanno i vari tipi di filati, coi quali si fabbricano le diverse qualità di tessuti.

I saggi che si fanno su questi prodotti hanno lo scopo di determinare il loro valore e di ricercare i requisiti che li rendono atti al loro uso. Questi saggi si possono ridurre a tre serie di osservazioni e cioè: all'esame microscopico, all'esame chimico, all'esame fisico-meccanico.

1. Esame microscopico.

Come per gli amidi, così per le fibre tessili, il microscopio ci fornisce il più sicuro mezzo d'indagine per il loro riconoscimento. Per ciò che riguarda, in generale, la tecnica per l'uso del microscopio, si rimanda a quanto è già stato esposto per l'esame delle farine, limitando qui ciò che più particolarmente si riferisce all'esame delle fibre tessili.

L'ingrandimento più opportuno in queste osservazioni è di circa 250 diam. È però conveniente compiere dapprima un esame ad un ingrandimento minore di 50-60 d. onde portare l'osservazione contemporaneamente sopra una lunghezza maggiore delle fibre. Un piccolo ingrandimento è poi necessario quando si tratta di trovare qualche punto particolarmente interessante come ad es. le estremità delle fibre. Nelle tavole alla fine del Cap. sono riportate le figure delle diverse fibre, prese con l'apparecchio per disegnare ad un ingrandimento di circa 140.

Sarà però sempre utile possedere una collezione di fibre di sicura provenienza onde potere eseguire degli esami di confronto (1).

1. Istrumenti ed accessori. – Per fare i preparati microscopici delle fibre, basterà disporre, oltre che dei comuni porta e coprioggetti, di un certo numero di pinze e di aghi, di una lama di temperino, di una piccola forbice, di una buona lente di ingrandimento, o meglio di un microscopio da preparazione. Per preparare le sezioni delle fibre occorre inoltre un buon rasoio e si potrà utilizzare, invece del microtomo, un tappo di sughero od un sostegno di legno, come sarà indicato più avanti.

2. Reattivi e reazioni microchimiche. – I principali reattivi che occorrono sono i seguenti.

1° Jodio ed acido solforico. – Questo reattivo è costituito da:

a) Una soluzione di iodio, ottenuta saturando con iodio una soluzione di ioduro potassico all'1%.

b) Una soluzione di acido solforico, ottenuta aggiungendo a 2 volumi di glicerina purissima e concentrata, un volume di acqua, e quindi a poco a poco, e raffreddando energicamente, 3 volumi di ac. solforico conc. Nella preparazione di questo reattivo ha grande importanza la concentrazione dell'ac. solforico, per cui è conveniente verificare se il reattivo è stato ben preparato. Questa verifica si deve compiere anche di tanto in tanto, poichè a causa del forte potere igroscopico dell'ac. solforico, il reattivo tende a diluirsi, per cui è necessario portarlo alla concentrazione primitiva con aggiunta di nuovo acido, o rinnovarlo completamente.

Per controllare il reattivo, si fa un preparato microscopico, con le norme indicate più avanti, con fibre di cotone o di lino prelevate da tessuti bianchi, ripetutamente lavati. Su queste fibre si lascia agire per circa 1-2 minuti la soluzione di iodio, la quale viene di poi eliminata assorbendola accuratamente e completamente con esili striscie di carta da filtro (2). Si aggiunge quindi una o due goccie dell'acido preparato come è detto sopra, si pone il coprioggetti e si osserva al microscopio. Se la concentrazione dell'acido è giusta, le fibre di lino e di cotone si colorano, nettamente e senza deformarsi, in azzurro. Se invece la colorazione è debole e tende al roseo, l'acido è troppo diluito, se le fibre si gonfiano, è invece troppo concentrato.

Mediante questo reattivo è facile distinguere le fibre composte di

(1) Una pubblicazione molto utile da consultarsi per l'argomento in questione è lo « Studio microscopico e chimico per il riconoscimento delle fibre » di A. Solaro (Milano, 1914).

(2) Si raccomanda, quando si compiono queste reazioni, di usare molta cura acciocchè i liquidi reattivi non abbiano ad uscire dal coprioggetti con pericolo di danneggiare la lente frontale dell'obbiettivo.

cellulosa da quelle più o meno lignificate, poichè mentre le prime si colorano in azzurro, le altre si colorano in giallo.

2° Cloroioduro di zinco. – Si preparano le due seguenti soluzioni:

a) gr. 40 di cloruro di zinco secco in 20 cm.^{3} di acqua;

b) gr. 4.2 di joduro potassico e gr. 0.2 di jodio in 10 cm.^{3} di acqua.

Si mescolano le due soluzioni, si lascia in riposo, e si decanta il liquido limpido, conservandolo all'oscuro, dopo avervi aggiunto un cristallino di jodio.

Questo reattivo, adoperato beninteso sulle fibre naturali ed asciutte, colora la cellulosa del cotone, del lino, della canapa, del ramiè, ecc. in violaceo, a cellulosa proveniente dal legno in azzurro, e le fibre lignificate in giallo.

3° Floroglucina ed acido cloridrico conc. – Si discioglie 1 gr. di floroglucina in 80 cm.^{3} di alcool. Le fibre imbevute per qualche minuto con questo reattivo, se vengono trattate successivamente con acido cloridrico conc., assumono, se lignificate, una bella colorazione rosso-viola.

4° Altri reattivi. – Sono quelli che si usano nelle comuni analisi chimiche, e principalmente: potassa caustica all'1%, carbonato sodico all'1‰, ac. cloridrico al 3%, gli acidi nitrico, cromico, solforico, l'acqua di cloro, l'acqua ossigenata, il liquido di Schweitzer (si prepara trattando una soluzione di solfato di rame con potassa caustica, raccogliendo il precipitato e sciogliendolo, dopo averlo lavato, ed ancora umido, nella minore quantità possibile di ammoniaca conc.), il rosso di rutenio (milligrammi 5-10 in gr. 10 di acqua; deve essere preparato di recente e conservato all'oscuro), l'alcool, ecc.

3. Preparazione delle fibre per l'esame microscopico.

a) Fibre vegetali gregge. – Se si devono esaminare delle fibre vegetali gregge, che spesso si presentano unite in fascetti, è necessario trattarle prima, onde isolarne le fibre elementari, con una soluzione bollente di soda o potassa caustica all'1%. Da evitarsi è l'uso di reattivi acidi quali l'acido nitrico e clorato potassico, e l'acido cromico, i quali, oltre distruggere la lignina, attaccano rapidamente anche la cellulosa.

Le fibre trattate con la soluzione alcalina, si lavano con acqua, si portano sul portaoggetti, avendo cura di prenderne una piccolissima quantità, e quindi si separano accuratamente mediante due aghi e con l'aiuto di una lente, o di un microscopio da preparazione.

Per mettere poi nella massima evidenza la struttura caratteristica delle fibre conviene procedere alla loro colorazione mediante il reattivo jodio-acido solforico, il quale servirà contemporaneamente a svelare,

in relazione alla colorazione azzurro-viola o gialla assunta dalle fibre stesse, se esse sono costituite da cellulosa pura o da cellulosa più o meno lignificata.

b) Fibre animali intensamente colorate. – Alcuni peli animali possono presentarsi così ricchi di pigmento da renderne difficile ed incerta l'osservazione microscopica. Il miglior modo per decolorarli è quello di immergerli, per almeno una mezz'ora, nell'acqua ossigenata, concentrata (100 vol.). Si può adoperare anche l'acido nitrico puro avendo però cura di sorvegliare l'andamento della decolorazione e limitandola al solo necessario per poter compiere l'osservazione. Si immergono pertanto i peli nell'acido nitrico, contenuto in una piccola capsula, e di tanto in tanto se ne esamina uno al microscopio onde rilevarne il grado di scoloramento. Generalmente sono sufficienti 10-15 minuti. I peli decolorati con uno dei due reattivi, devono essere accuratamente lavati con acqua, ed asciugati.

c) Filati. – Quando i filati si presentano non molto intensamente colorati ed apparecchiati, possono servire senz'altro per il saggio microscopico. A questo scopo si pongono sul porta oggetti tre o quattro dei fili in esame e tenendoli ben fermi con un dito si passa leggermente sopra di essi la lama di un temperino in modo da asportare dai fili stessi un piccolo e leggero fiocco di fibre. Se i fili appaiono costituiti da fibre piuttosto lignificate e quindi rigide. conviene, prima di raschiarli con la lama, bagnarli con acqua e glicerina. Avuto il tenue fiocco a guisa di bambagia, lo si colloca nel mezzo di un portaoggetti, vi si aggiunge una goccia di acqua e glicerina o del reattivo che si vuole adoperare, e quindi con degli aghi si separano le varie fibre disponendole ben distinte ed isolate, si sovrappone il coprioggetti, evitando sempre di includere delle bolle d'aria, ed il preparato è pronto per l'osservazione.

Se i filati sono invece fortemente apparecchiati o colorati, prima dell'esame microscopico, bisogna privarli, per quanto è possibile, dell'apparecchio e del colore, facendoli bollire con soluzione diluita di carbonato sodico (all'1 per mille), poi con acido cloridrico al 3-5%, nel modo indicato a pag. 744 per la determinazione dell'apparecchio nei tessuti di cotone. Se con tale trattamento i filati non si decolorano sufficientemente, si possono trattare con acqua di cloro (non troppo concentrata) oppure con soluzioni diluite di acido cromico o di acido ossalico. Dopo tali trattamenti bisogna lavare bene con acqua corrente.

Per le fibre di seta fortemente caricate si può ricorrere anche ad altri trattamenti (V. più avanti a pag. 747).

d) Tessuti. – Per l'esame dei tessuti bisogna naturalmente decomporli dapprima nei loro fili elementari per esaminarli quindi separatamente. Si dovrà porre attenzione che non sfuggano all'esame

quegli altri fili che entrano talora nei tessuti a formare disegni ed ornamenti. Nei velluti si esaminerà a parte il peluzzo che li compone. Qualora il tessuto si presenti fortemente tinto ed apparecchiato, si elimineranno, sia il colore, che le altre materie costituenti l'apparecchio, con i procedimenti indicati più sopra per i filati.

4. Preparazione delle sezioni delle fibre. – L'identificazione delle fibre sia animali che vegetali si basa principalmente sull'esame dei caratteri fisici, compiuto nel senso della lunghezza, inquantochè le fibre si presentano per lo più così trasparenti da poterne osservare facilmente la loro forma e struttura e specialmente lo spessore delle pareti e la forma del canale o lume interno. In alcuni casi però, a causa della grande somiglianza che esiste fra alcune fibre, il riconoscimento può riuscire dubbio. Ciò avviene, ad esempio, fra le qualità scadenti di lino e la canapa, o fra alcuni tipi di sete artificiali. In questi casi riesce di notevole aiuto, per un giudizio definitivo, lo studio delle sezioni trasversali delle fibre stesse, onde osservare con la massima evidenza lo spessore della parete, gli strati che la costituiscono, la forma della cavità interna e l'eventuale contenuto.

Per preparare queste sezioni si procede nel seguente modo:

Si riuniscono le fibre in esame in un fascetto di circa 3 mm. di diametro e 3-4 cm. di lunghezza, ponendo attenzione che le fibre siano fra di loro ben parallele e si imbevono con una colla preparata sciogliendo 1 p. di buona gelatina in 1½ p. di acqua ed aggiungendo al liquido ancora caldo 1. p. di siroppo di glucosio (1). Quando il fascetto di fibre si è bene imbevuto di colla, lo si spreme fra le dita, stirandolo, alfine di incollare bene i fili assieme, facendo uscire, nello stesso tempo, l'eccesso di colla e l'aria aderente alle fibre, e si lascia essiccare all'aria, appendendolo ad un filo. Allorquando il piccolo cilindro di fibre è abbastanza duro da poter essere tagliato senza piegarsi, lo si fissa in un microtomo, o più semplicemente tra le due metà, precedentemente preparate tagliando un turacciolo di sughero nel senso della lunghezza, che si legano poi fortemente con uno spago (2). Quindi con un buon rasoio si tagliano delle sezioni del fascetto per quanto possibili sottili, avendo cura di raccogliere specialmente quei piccoli frammenti che si distaccano per l'estrema loro sottigliezza. Le sezioni così ottenute, portate con un pennellino sul portaoggetti, e quindi aggiunte di una goccia di acqua onde disciogliere la colla, sono pronte per l'osservazione. Anche sulle

(1) Questa colla si conserva in vasetto a collo largo con turacciolo di sughero, poi vi si introduce un pezzetto di canfora grosso come un pisello per preservarla dalle muffe. A freddo la colla diventa solida, ma basta scaldarla alquanto, prima di adoperarla, perchè acquisti la primitiva fluidità.

(2) Si può anche adoperare una specie di pinza di legno che può serrare il fascetto in una conveniente cavità cilindrica, mediante l'azione di una vite.

sezioni si possono effettuare le reazioni microchimiche già indicate per le fibre.

5. Misurazioni microscopiche. – Le misurazioni, che occorre talora di eseguire sui preparati microscopici, si esprimono in millesimi di millimetro (*micron* = μ) e si compiono mediante adatto micrometro oculare. Questo micrometro è costituito da un dischetto di vetro che porta incisa o fotografata la lunghezza di un centimetro divisa in cento parti, che si applica nell'interno, ed in un anello adatto, di un oculare appositamente costruito, il quale può aprirsi svitandosi circa a metà della sua lunghezza. (1). Con l'uso di questo oculare si osserva, contemporaneamente all'immagine del preparato, quella della scala del micrometro. Le case costruttrici dei microscopi indicano poi a quanti millesimi di millimetro corrisponde una divisione del micrometro in relazione dell'ingrandimento dei diversi obbiettivi (2).

Per compiere quindi una misurazione si osserva il preparato usando l'oculare munito del micrometro, e facendo ruotare l'oculare stesso, si porta l'immagine della scala sopra quella dell'oggetto che si vuole misurare, si contano quante divisioni del micrometro esso occupa, e si moltiplica questo numero per il valore in millesimi di millimetro corrispondente ad ogni divisione.

Siccome però la grandezza delle immagini varia con il variare della lunghezza del tubo del microscopio, nel compiere le misurazioni, bisogna adoperare una lunghezza di tubo uguale a quella usata per stabilire il valore del micrometro oculare. Nella pratica si è adottato una lunghezza del tubo di 16 cm., lunghezza che è segnata con una incisione sul tubo del microscopio.

Le misurazioni si devono fare generalmente su preparati a secco, per ovviare al fatto che le fibre facilmente si gonfiano, se immerse nei liquidi. Per comodità, si spalma in questo caso il vetrino portaoggetti di una debole e calda soluzione di gelatina sulla quale si dispongono senz'altro le fibre.

---

(1) Generalmente si adotta un oculare piuttosto debole, ad es: il n.° 2.

(2) È facile calcolare direttamente o verificare questi valori qualora si disponga di un micrometro obbiettivo, il quale è costituito da una lastrina di vetro delle dimensioni di un comune portaoggetti, che porta nel mezzo, incisa o fotografata, la lunghezza esatta di un millimetro divisa in 100 parti uguali, per cui ogni divisione corrisponde a 10 millesimi di millimetro. Osservando questa scala, come fosse un preparato comune, ed adoperando l'oculare munito del micrometro, si stabilisce a quale numero intero di divisioni del micrometro oculare corrisponde un numero intero di divisioni del micrometro obbiettivo, e si calcola quindi quante di queste divisioni corrispondono ad una del micrometro oculare. Questo numero, moltiplicato per 10, poichè ogni divisione del micrometro obbiettivo equivale a 10 millesimi di millimetro, sarà il valore in millesimi di millimetro di una divisione del micrometro oculare in rapporto all'obbiettivo usato per l'osservazione. Esempio: 80 divisioni del micrometro oculare corrispondono esattamente a 24 del micrometro obbiettivo, cioè a 240 millesimi di millimetro; ogni divisione del micrometro oculare corrisponderà quindi a $\frac{240}{80} = 3$ millesimi di millimetro.

TABELLA LXII.

Caratteri microscopici delle fibre vegetali.

FIBRA	Aspetto al microscopio		Dimensioni		Colorazione con il reattivo jodio-ac. solforico
	della fibra	del canale interno	Lunghezza mm.	Diametro μ	
Cotone (Gossypium)	nastro attorcigliato	ampio ca $^3/_5$	10–40	12–42 (25)	azzurra
Lino (Linum usitat.)	cilindrico, strie trasversali	esile	20–50	16–25 (20)	azzurra
Canapa (Cannabis sativa)	cilindro schiacciato, strie long. e trasvers.	ampio ca $^1/_2$	10–55	10–45 (33)	verdastra-azzurra
Ramiè (Boehmeria nivea)	nastro largo, strie oblique evid.	ampio ca $^3/_5$	60–260	48–80 (55)	azzurra
Juta (Corchorus)	cilindrico, senza strie	irregolare	1–5	10–32 (22)	gialla, gialla-bruna
Lino della N. Zelanda (Phormium tenax)	cilindrico sottile, senza strie	esile ca $^1/_5$	3–10	8–19 (12)	gialla-verdastra
Canapa di Manilla (Musa Texilis)	cilindrico, senza strie	notevole ca $^2/_5$	2–3	12–40 (24)	gialla
Agave-Pita-Sisal (Agave)	cilindrico, senza strie	ampio ca $^1/_2$	1–5	20–32 (26)	gialla, gialla-bruna
Sparto (Lygeum spartum)	cilindrico, sottile, senza strie	esile	0.5–5	9–20 (13)	gialla-verdastra
Cocco (Cocos nucifera)	cilindrico con pori e fessure	notevole ca $^1/_3$	0.5–1	12–24 (20)	gialla-bruna
Kapok (Bombacee)	cilindrico, vuoto, senza strie	molto ampio ca $^9/_{10}$	10–30	20–40 (24)	gialla
Sete vegetali (Asclepiadee, Apocynee)	cilindrico, vuoto, senza strie	molto ampio ca $^9/_{10}$	10–60	12–90	gialla, di rado verde

6. Descrizione delle fibre di origine vegetale. – Le più importanti fibre tessili vegetali, e delle quali sarà discorso qui appresso, sono il cotone, il lino, la canapa, il ramiè, la juta, l'agave o pita o sisal, il lino della N. Zelanda, lo sparto, la canapa di Manilla, il cocco, il kapok e le sete vegetali.

Nella Tab. LXII sono indicati i principali caratteri microscopici di queste fibre, che si utilizzano per il loro riconoscimento, ed il comportamento con il reattivo jodio-ac. solforico.

1. COTONE. – Il cotone è fornito dalla peluria che avvolge i semi di varie specie di *Gossypium*. Questa fibra, che è unicellulare e chiusa

solamente ad una estremità è sempre isolata e si mostra al microscopio (V. fig. 76 della Tav. VI) con l'apparenza di nastri ravvolti od attorcigliati ad intervalli sul proprio asse a guisa di spirale. La parete è relativamente sottile, talvolta alquanto rialzata a guisa di orlo; il lume è ampio, da tre a quattro volte più largo della parete. Questo lume è per lo più vuoto, talora contiene delle granulazioni che rappresentano il primitivo protoplasma disseccato. La fibra del cotone, che è costituita interamente di cellulosa, è rivestita allo stato greggio da una esilissima cuticola, la quale si può rilevare con evidenza in un preparato microscopico a secco. Trattando il cotone greggio con una soluzione ammoniacale di ossido di rame, mentre la cellulosa della fibra, dapprima si gonfia e poi si discioglie, resta quasi intatta la cuticola, per cui le fibre assumono, osservate al microscopio, delle forme assai caratteristiche. Le sezioni delle fibre di cotone (V. fig. 77 della Tav. VI) sono ellittiche arcuate o a forma di rene, con un lume interno a guisa di fessura.

Occorre però talora di osservare delle fibre di cotone, che presentano delle caratteristiche alquanto diverse da quelle descritte. Appaiono cioè come nastri di debolissimo spessore, con le pareti opposte della cellula a contatto fra di loro, per cui il lume viene a mancare. La parete cellulare mostra inoltre, nelle forme tipiche, una striatura obliqua, sotto un angolo di circa 45°. A causa della sottigliezza estrema della fibra la striatura della parete sottostante, si rende anch'essa facilmente visibile, dimodochè i due sistemi di striatura appaiono contemporaneamente sotto forma di deboli linee che si incrociano ad angoli retti. Trattasi di *fibre morte*, le quali oltre influire sulla resistenza e l'omogeneità dei prodotti, si tingono anche difettosamente, e cioè in modo più debole, a causa del loro esile spessore.

Nella pratica queste fibre morte, si confondono con le fibre di cotone *immaturo* (v. fig. 78 della Tav. VI), nelle quali però lo spessore della parete è abbastanza rilevante, il lume nettamente visibile e ripieno di residui protoplasmatici; mancano sempre le striature delle pareti cellulari. Anche le fibre di cotone immaturo si tingono irregolarmente, poichè la sostanza proteica del protoplasma si tinge intensamente, mentre la parete cellulare resta più o meno scolorita.

L'esame microscopico del cotone può servire, oltre al suo riconoscimento, anche a stabilirne la qualità, tenendo conto che il più stimato è quello dove le fibre si presentano più rotonde e con numerosi attorcigliamenti. Hanno invece un minimo valore le fibre del cotone morto già descritte, e quelle altre che appaiono irregolari, cioè provviste di rigonfiamenti, o che sono saldate fra di loro, o di aspetto tortuoso e rugoso, o altrimenti bizzarro o con un diametro tre o quattro volte maggiore della media. Inoltre l'esame microscopico delle fibre di cotone può servire a riconoscere se esso è greggio o imbianchito a seconda del suo comportamento in presenza di una soluzione di rosso di rutenio (V. reatt. pag. 722). Il saggio si compie nel seguente modo: si dispongono le fibre sul portaoggetti.

si bagnano con qualche goccia del reattivo, si pone il coprioggetti, e dopo averle lasciate in contatto per qualche minuto, si assorbe accuratamente il liquido con una listarella di carta da filtro, e quindi si osserva al microscopio. Le fibre di cotone greggio si colorano in rosa, mentre quelle imbianchite restano incolore. Questo diverso comportamento è dovuto alla presenza della cuticola del cotone greggio, la quale scompare con l'operazione di imbianchimento.

2. Cotone mercerizzato. – Le fibre del cotone mercerizzato si presentano al microscopio (V. fig. 79 della Tav. VI) a foggia di cilindri abbastanza regolari, a superficie lucente, talora striate longitudinalmente, con un canale interno di diametro, talvolta esile, talvolta rigonfiato, spesso mancante del tutto. Mancano inoltre i caratteristici rivolgimenti propri del cotone. Qua e là possono però osservarsi ancora delle irregolarità nel diametro della fibra, e cioè dei restringimenti che rappresentano i punti di torsione della fibra originaria. Le sezioni appaiono con forma rotondeggiante con un vuoto centrale più o meno evidente.

È da osservarsi inoltre che, a seconda del processo seguito e specialmente del grado cui fu spinta la mercerizzazione, si potranno osservare dei caratteri alquanto diversi, e cioè dei passaggi intermedi fra le forme tipiche descritte del cotone mercerizzato e quelle note del cotone comune.

3. Lino. – Il lino si ricava dalle fibre liberiane di numerose varietà di Linum, fra le quali la più diffusa è il *L. usitatissimum*. All'esame microscopico le fibre di lino appaiono (V. fig. 80 della Tav. VI) come cilindretti uniformi, regolari, provvisti di un sottilissimo canale centrale. Esse sono quasi sempre isolate fra di loro, o molto facilmente isolabili. Una caratteristica che ne facilita il riconoscimento è fornita dalle strie o impressioni trasversali, che occupano tutta la larghezza della fibra. Talora queste strie sono riunite a due a due e lievemente inclinate fra di loro, in modo da ricordare la lettera X. Inoltre è facile osservare, specialmente in corrispondenza di queste strie trasversali, dei lievi e brevissimi rigonfiamenti: sia per questi ingrossamenti che per la corrispondente striatura le fibre del lino ricordano l'aspetto di una canna di bambou.

Questi rigonfiamenti e striature sembrano dovuti, sia all'inserimento delle altre cellule aderenti alla fibra, sia alle manipolazioni meccaniche cui le fibre stesse vengono sottoposte. Nel senso della lunghezza può talora notarsi anche una esilissima striatura che però non ostacola la osservazione della linea media assai più marcata, che indica il canale della fibra. Nel complesso quindi le fibre appaiono liscie e semitrasparenti. Le estremità sono appuntite.

Le sezioni (V. fig. 81 della Tav. VI) si presentano isolate o in gruppi poco numerosi, poligonali, a 5 o 6 lati, con angoli per lo più ben de-

cisi ed un lume centrale, circolare, piccolo, o in forma di una corta linea. Trattando sia la fibra intera che le sue sezioni con il reattivo jodio-acido solforico, la parete cellulare si colora in azzurro, mentre il lume dimostra di contenere una sostanza protoplasmatica granulare che si tinge in giallo.

4. Canapa. – Si ottiene dalle fibre liberiane della *Cannabis sativa*. Al microscopio queste fibre, che appaiono di solito riunite in fascetti, hanno un aspetto cilindrico schiacciato, con un diametro maggiore di quello delle fibre di lino (V. fig. 82 della Tav. VII). Il loro spessore non è molto regolare, e mostrano nel senso della lunghezza numerose strie, le quali sono talora così marcate, da rendere difficile l'osservazione del canale interno, il quale è discretamente ampio, circa $\frac{1}{3}$ dello spessore della fibra. Oltre queste strie longitudinali si notano delle striature trasversali, che spesso non attraversano tutto lo spessore della fibra e non mostrano un aspetto così regolare come nel lino. Le estremità delle fibre sono generalmente arrotondate a forma di spatola, di ferro di lancia, e talora anche brevemente suddivise.

Le fibre di canapa, trattate con il reattivo jodio-acido solforico si colorano in azzurro nello spessore della parete, ma alla superficie mostrano di possedere una esile cuticola lignificata che si colora in giallo, per cui la fibra prende complessivamente un colore verdognolo. La presenza di questa cuticola che si colora in giallo si osserva nettamente trattando con lo stesso reattivo le sezioni delle fibre. Questo carattere, che servirebbe a differenziare la canapa dal lino, si va attenuando sino a scomparire in quelle fibre che hanno subìto un logorìo o speciali trattamenti di imbianchimento e lavaggio.

Le sezioni della canapa (V. fig. 83 della Tav. VIII) si presentano quasi sempre riunite in gruppi, a contorno arrotondato; il lume appare allungato a guisa di fessura o di cavità talora anche suddivisa o raggiata, differenziandosi quindi notevolmente dal lume puntiforme presentato dal lino.

Sebbene i caratteri tipici della fibra di lino sieno abbastanza diversi da quelli descritti per la canapa, avviene però talora di dovere esaminare dei prodotti di queste due fibre, riguardo i quali lo stabilire se trattasi di lino e di canapa offre qualche difficoltà. Poichè, mentre le fibre del lino che provengono dalla parte media del fusto si presentano come si è detto regolari, sottili, con l'aspetto di un esile cilindretto, isolate, con un lume quasi capillare e le estremità affilate e quindi facilmente differenziabili dalle fibre *ordinarie di canapa*, alcune altre fibre di lino provenienti dalle porzioni più basse del fusto perdono questi caratteri per assumerne altri che le avvicinano, nell'aspetto, a quelle della canapa. Esse cioè presentano delle dimensioni maggiori nel diametro, ed un canale interno piuttosto ampio. Queste fibre sono però in un numero relativamente scarso, ed a causa della loro minore lunghezza e resistenza, vanno a costituire i cascami (stoppa) della lavorazione del lino.

5. Ramiè. – Si comprendono con questo nome le fibre liberiane ottenute da alcune *Urticacee*. Queste fibre per il loro aspetto candidissimo, per la lucentezza e resistenza rappresentano la migliore fibra tessile fornita all'industria dal regno vegetale.

Al microscopio (V. fig. 84 della Tav. VII) appaiono per lo più isolate, di notevoli dimensioni, a forma di nastro di spessore non molto uniforme. La parete è copiosamente e finemente striata, con delle fessure assai marcate, molto profonde, che appaiono come linee oscure, alquanto oblique rispetto l'asse della fibra. Dalla parete, talora si staccano delle esili fibrille a guisa di sottilissimi nastri. Il lume molto ampio è nettamente visibile; le estremità sono arrotondate, smussate, a pareti molto spesse. Questa fibra è costituita da cellulosa, per cui trattata con jodio-acido solforico si colora in azzurro.

Le sezioni sono di dimensioni notevoli, per lo più isolate o riunite in gruppi di due o tre; la loro forma è allungata a contorno arrotondato. Il lume, ampio, segue sensibilmente la forma del contorno esterno e contiene sovente una sostanza che si colora in giallo con jodio-acido solforico, mentre la parete si colora, come si è già detto, in azzurro, senza mostrare alcuna cuticola lignificata, ma mettendo in evidenza i diversi strati di accrescimento della parete stessa. Dal lume partono inoltre delle fenditure ben nette, che corrispondono alle fessure obblique che si osservano nella lunghezza della fibra, e che quindi interessano lo spessore intero della parete.

6. Juta. – Si ottiene dal fusto di varie specie di *Corchorus*. Le fibre si presentano al microscopio (V. fig. 85 della Tav. VII) in modo caratteristico, poichè sono liscie, cilindriche, per lo più riunite molto saldamente in fasci, senza alcuna striatura. La parete delle fibre si presenta con uno spessore molto irregolare, per cui il lume interno appare talora molto ampio, talora si restringe a guisa di una linea, o può anche per qualche tratto, mancare del tutto. Le estremità sono generalmente arrotondate, o terminate in modo irregolare. La fibra è fortemente lignificata (circa il 40% di lignina) per cui trattate con il reattivo jodio-acido solforico si colorano in giallo, e con floroglucina ed ac. cloridrico conc. in rosso.

Le sezioni della juta (V. fig. 86 della Tab. VII) si presentano sempre riunite in gruppi compatti, hanno forma poligonale ben netta, ed un lume centrale, circolare, vuoto.

7. Agave - Pita - Sisal. – Si ricavano da diverse specie di *Agavi*. Anche queste fibre si presentano (V. fig. 87 della Tav. VII) liscie e regolari a pareti sottili e con un lume ampio.

Quasi sempre sono accompagnate da vasi spirali e da lunghe e strette cellule del parenchima. Le estremità sono larghe e smussate. Le sezioni, che sono sempre riunite in gruppi, si presentano poligonali, bene comba-

cianti fra di loro; anche il lume interno è a contorno poligonale. A causa della forte lignificazione, queste fibre si colorano in giallo con i reattivi jodici.

8. Lino della N. Zelanda. – Si ricava specialmente dalle foglie del *Phormium tenax*. Le fibre sono riunite in fasci, facilmente disgregabili, molto sottili, uniformi, liscie, con un aspetto speciale di rigidezza e presentano un lume molto evidente che occupa circa un terzo della fibra (V. fig. 88 della Tav. VIII). Le estremità sono aguzze. Le sezioni della fibra non imbianchita appaiono riunite in fasci, a contorno poligonale con angoli arrotondati; esse sono debolmente unite fra di loro, il lume si mostra rotondeggiante e senza alcun contenuto. Le fibre greggie trattate con iodio-acido solforico si colorano in giallo, quelle imbianchite assumono invece una colorazione verdastra ed azzurra, ed hanno allora una notevole e speciale flessibilità.

9. Sparto - Alfa. – Lo sparto si ottiene dal *Lygæum spartum*. Le fibre, fortemente saldate in fasci, si presentano (V. fig. 89 della Tav. VIII), molto sottili e liscie, con un esile canale interno. Le estremità sono di regola arrotondate. Le sezioni, riunite in gruppi, sono arrotondate od ovali, ed hanno nell'interno una piccolissima cavità, come un punto, che ne rappresenta il lume. Le fibre trattate con jodio-acido solforico si colorano, talune in giallo, mentre altre, di più recente formazione, assumono una tinta azzurra o violacea pallida.

Molto simili alle fibre dello sparto sono quelle dell'*Alfa* (*Stipa tenacissima*). Volendo differenziare queste due fibre, si può fondarsi sulla forma dei peli delle foglie da cui le fibre provengono e che facilmente accompagnano le fibre. Questi peli molto corti sono nello sparto a contorno piuttosto rotondo, con parete sottile e lume ampio, mentre quelli dell'alfa terminano con punta aguzza, hanno uno spessore notevole della parete ed un lume ristretto.

10. Canapa di Manilla. – È costituita dai fasci di fibre contenute nelle foglie di diverse Muse, e specialmente della *M. texilis*. Le fibre interamente lignificate, appaiono (V. fig. 90 della Tav. VIII), liscie e regolari, con un lume ampio e nettamente visibile. Le estremità sono generalmente aguzze. Le sezioni. che sono riunite in gruppi, hanno un contorno poligonale a spigoli molto arrotondati, e presentano un lume molto evidente. Per distinguere la canapa di Manilla da altre fibre simili, può essere utilizzata la presenza caratteristica di piccole cellule riunite in serie, ed aderenti ai fasci di fibre, le quali, per essere molto ricche di silice, conservano anche dopo l'incenerimento del fascio di fibre la forma primitiva della cellula stessa.

Questi resti silicei che appaiono con una netta cavità nel mezzo che li fa assomigliare ad una fila di perle, si possono mettere in chiara

evidenza ed osservarli al microscopio trattando sul portaoggetti le ceneri delle fibre con una goccia di acido cloridrico diluito, oppure macerando le fibre in acido cromico. Essendo queste fibre, come si è detto, interamente lignificate, si colorano in giallo con il noto reattivo jodio-acido solforico.

11. Cocco. – Si ottiene dal guscio del frutto del *Cocos nucifera*. Queste fibre di color rossastro, e che si presentano saldamente riunite in fasci, sono corte, rigide, a pareti rese irregolari da frequenti pori, canali, fessure, per cui lo spessore non ne è uniforme, il canale è ampio, con un diametro superiore a quello delle pareti. Le estremità sono sempre smussate. Le sezioni, naturalmente riunite in gruppi, hanno forma poligonale rotondeggiante e mostrano chiaramente l'ampia cavità interna. Con jodio-acido solforico si colorano in giallo-bruno. Anche queste fibre sono accompagnate da altre cellule ricche in silice, che si possono osservare nelle ceneri mediante un forte ingrandimento, a forma di minutissime perline.

12. Kapok (Lana vegetale). – Sotto questo nome si comprendono le pelurie che avvolgono i semi di alcune piante del genere Bombacea e specialmente dell'Eriodendron anfractuosum e del Bombax Ceiba. Queste fibre, che possono raggiungere una lunghezza di circa 6 cm., appaiono isolate, a forma cilindrica leggermente conica, a pareti liscie, esilissime, lignificate, del diametro medio di 30 μ (V. fig. 91 della Tav. VIII). Le sezioni sono sensibilmente circolari. Notevole è la base dei peli dell'Eriodendro, che costituisce il principale carattere per distinguerli da quelli del Bombax. Essi presentano difatti un ispessimento a forma di reticolato ad anelli, che si fa più fitto, man mano che si avvicina all'estremità della base. I peli del Bombax presentano soltanto delle punteggiature e talora qualche striatura (1).

I diversi tipi di Kapok e le sete vegetali di cui si dirà appresso, dànno con i diversi reattivi della lignina (soluzione jodica ed ac. solforico; floroglucina ed ac. cloridrico conc.) reazione positiva, ciò che, oltre la forma microscopica, non permette di confonderli con il cotone, con il quale possono essere talora mescolati.

13. Sete vegetali. – Si ricavano da diverse piante dei generi *Apocinee* ed *Asclepiadee* e sono notevoli per la speciale lucentezza che esse presentano. Anche queste fibre, il di cui colore è talvolta giallastro o rossastro, sono unicellulari, ed appaiono come cilindri vuoti a pareti esilissime, lignificate; sono caratteristici dei cordoni longitudinali di ispessimento, i quali sono ancor più esattamente visibili nelle sezioni.

---

(1) E. Belloli. Sul modo di riconoscere le più comuni sofisticazioni del Kapok. *Ind. Tess. e Tint.*, 1915 pag. 98.

7. Descrizione delle fibre di origine animale. – Le fibre tessili di origine animale sono principalmente le lane di pecora, di capra, di cammello, e di alcuni camelidi, la seta comune e le sete selvatiche, che sono descritte più avanti.

Nella Tab. LXIII seguente sono indicati i principali caratteri microscopici che si utilizzano per il loro riconoscimento.

1. LANA. – Le lane, come in generale i peli dei diversi animali, appariscono al microscopio (V. fig. 92 della Tav. VIII), costituite,

TABELLA LXIII.

Caratteri microscopici delle fibre animali.

FIBRA	Aspetto al microscopio		Diametro μ
	della fibra	del canale	
Lana di pecora comune (peli fini)	cilindrico, a scaglie	assente	25
Lana di pecora merinos	cilindrico, a scaglie	assente	23–27
Lana di capra di Angora	cilindrico a scaglie e fine striatura longitudinale	assente	p. fini 21-23 p. medi 45
Lana di cammello (peli fini)	cilindrico, a scaglie poco evidenti, striatura long. con granuli ed ammassi lineari di pigmento	spesso presente, granulare a forma di isole	20–30
Lana di camelidi (Vigogna)	cilindrico, scaglie poco evidenti, striat. long. con fini granulazioni di pigmento	esile, spesso interrotto	18–20
Coniglio	cilindrico, scaglie poco evidenti, senza strie long.	ampio, tramezzato con spazi vuoti, talora multiplo	14–16
Capelli (di donna). .	cilindrico, scaglie poco visibili, striatura long., granulazioni finissime di pigmento, senza ammassi	per lo più assente	60–80
Seta comune . . .	cilindrico, trasparente	assente	13–14
Seta selvatica . . .	a nastri con fine, evidente, striat. long. e fascie trasv.	assente	Militta 32 Jamamay 40

nella loro normale e completa struttura, da tre strati, e cioè: da un *canale midollare* centrale circondato da uno strato di *cellule fibrillari* esilissime, il quale a sua volta è ricoperto da cellule larghe a foggia di scaglie che ne formano la *cuticola* od *epidermide*.

Le lane però che si utilizzano nell'industria tessile sono generalmente prive del canale midollare, pertanto il loro esame microscopico si rivolge specialmente allo strato esterno di cellule, che, come si è detto, si presentano a guisa di scaglie, fortemente inserite le une nelle altre, per cui si ricoprono per una proporzione rilevante della loro superficie. Questo carattere ha una notevole influenza sul valore delle lane stesse, inquantochè tanto più le scaglie si ricoprono a vicenda tanto maggiormente restano protetti gli strati sottostanti, per cui la fibra diviene più resistente. Ciò si verifica in special modo nelle fibre più sottili. Le scaglie così sovrapposte, a guisa delle squame nei pesci, presentano un orlo libero rivolto sempre verso la punta della fibra. A causa di questo orlo libero le scaglie delle diverse fibre possono, qualora vengano in contatto intimo, innestarsi fra di loro, dando alla lana la proprietà caratteristica del feltrarsi. In alcune lane, specialmente di capra e di cammello, le scaglie sono così sottili e trasparenti da lasciar intravedere nettamente lo strato fibroso sottostante il quale assume allora una grande importanza per il riconoscimento della lana.

Infine si fa rilevare che, siccome le lane si ottengono, nella loro grandissima proporzione, mediante la tosatura, la quale viene ripetuta per più volte sullo stesso animale, è difficile riscontrare nelle fibre la loro punta naturale; se ne rileva invece una sezione netta dovuta appunto al taglio operato nella tosatura.

Nell'esame della lana è talora importante di osservare la uniformità delle ondulazioni che le fibre presentano, e di contarne il loro numero. Questo numero, che normalmente aumenta con la finezza della lana, viene riferito ad un cm. Una classificazione delle lane in base al numero delle ondulazioni, per es., è la seguente: Supereletta oltre 11; Eletta da 9 a 10; Prima da 7 a 9; Seconda da 6 a 7; Terza da 5 a 6; Quarta da 4 a 5.

Premesse queste considerazioni generali, ecco più particolarmente la descrizione delle singole lane più comuni del commercio.

a) *Lana di pecora.* – Questa fibra si presenta al microscopio (V. fig. 93 della Tav. VIII). sotto forma di sottili cilindri sulla cui superficie appaiono delle fini ed irregolari strie più o meno obblique le quali rappresentano gli orli delle scaglie epidermiche. In generale due di queste cellule o scaglie sono sufficienti per accartocciare completamente la fibra, il di cui contorno appare leggermente seghettato. Lo strato fibroso è poco evidente, ed il canale midollare è come si disse mancante; esso si riscontra solo nei peli più grossolani.

Fra le lane di pecora, la più importante è la Merinos, notevole per il suo piccolo spessore e per la grande evidenza con la quale appaiono le scaglie epidermiche, embriciate fortemente, di forma cilindrica o semicilindrica. Siccome queste scaglie hanno un orlo libero molto pronunciato, la fibra appare con contorno seghettato, e lo strato sottostante fibroso è talvolta leggermente appariscente sotto forma di una delicata striatura longitudinale. Il midollo manca sempre.

b) *Lana rigenerata o meccanica.* – È ormai notorio che nella fabbricazione dei tessuti di lana non s'impiega soltanto la lana naturale proveniente cioè direttamente dalla tosatura delle pecore, ma anche quella rigenerata che si ricava cioè da filati, tessuti, maglie, ecc. già usati. Inoltre, un dato tessuto di lana può, non solamente risultare formato con lana rigenerata una volta, ma due o più volte. Ora si comprende facilmente come nel logorio di una stoffa determinato dall'attrito dell'uso e dalla lavatura, i quali ne causano un consumo graduale fino alla sua perforazione in alcuni punti, le fibre che la costituiscono, debbano risentirne profondamente in modo da restarne modificata, prima la parte superficiale della fibra, e quindi gli strati sottostanti. Naturalmente questo deterioramento, oltre influire sulla resistenza e l'elasticità della fibra, modifica la struttura della fibra stessa.

Esaminando difatti al microscopio delle fibre di lana rigenerate si vede che esse (fig. 94, Tav. IX), sono generalmente prive delle scaglie o totalmente, o per tratti più o meno lunghi, oppure, se hanno scaglie, queste appaiono logore e consumate, di modo che solo con un'osservazione accurata, e sotto diverse incidenze di luce, esse riescono appena visibili, a guisa di esilissime linee. Si nota inoltre in queste fibre, che sono talora molto corte (appena uno o due millimetri) e possiedono un diametro irregolare, che le loro estremità non si presentano con le sezioni nette prodotte nella lana naturale dal taglio subìto nell'operazione della tosatura, ma appaiono invece sfibrillate a guisa di pennello. Questa forma a pennello delle estremità delle fibre si spiega facilmente per il logorìo e per la perdita delle scaglie che rappresentano il primo strato superficiale della fibra, per cui venendo a mancare il rivestimento e la protezione dello strato sottostante fibrillare, questo viene a subire direttamente le diverse azioni meccaniche di attrito, disgiungendosi e disponendosi nell'aspetto accennato (1).

Altri utili indizi che si possono avere pel riconoscimento della lana rigenerata sono poi la presenza di fibre di cotone in piccole proporzioni,

(1) V. in proposito lo studio dettagliato di G. Bosco e A. Cappelli: La lana rigenerata, (*Ann. del Lab. chim. Centrale Gabelle.* Vol. VII, pag. 127).

la presenza di fibre di lana diversamente colorate e non in relazione con il colore generale del tessuto.

c) *Lana di concia.* – Una qualità di lana di basso valore commerciale, è la lana di concia, ottenuta dalla depilazione delle pelli. La depilazione si può effettuare sia mediante l'azione di adatte sostanze (calce, solfuri) sia con una speciale fermentazione delle pelli stesse (metodo alla francese). Le lane di concia alla calce sono le peggiori perchè molto fragili e si tingono con difficoltà. Il carattere più saliente e decisivo per queste lane è la presenza del bulbo, nonchè, bene spesso, quello dell'estremità terminale del pelo.

d) *Lana di capra d'Angora.* – Questa lana, denominata in commercio *Mohair*, è caratterizzata dal fatto che mostra attraverso le scaglie epidermiche il sottostante strato fibroso sempre sprovvisto di granulazioni, per cui la fibra appare finemente striata nel senso della sua lunghezza. Inoltre si notano, in mezzo a queste fine striature, delle fessure alquanto più ampie, distribuite abbastanza regolarmente. Le scaglie epidermiche non sono in tutte le fibre ugualmente evidenti. Le fibre di maggior diametro possiedono un midollo molto sviluppato (V. fig. 95 della Tav. IX).

e) *Lana di cammello.* – È costituita dai peli del Camelus bactrianus. I più sottili, lanosi, di colore fulvo, si presentano al microscopio (V. fig. 96 della Tav. IX), molto esili (in media hanno un diametro di circa 20 μ), talora sono provvisti di un midollo granulare interrotto a forma di isole, e del diametro di circa $1/3$ di quello della fibra. Le scaglie epidermiche hanno forma cilindrica alquanto obliqua; a causa della loro sottigliezza e trasparenza non sono facilmente visibili, specialmente nelle fibre più scure. Il pelo non appare quindi con i bordi dentellati ma bensì come un cilindro apparentemente liscio. È invece evidente lo strato fibroso sul quale si trova sparso il pigmento colorante sotto forma di ammassi in forma lineare.

I peli più grossi, generalmente di un colore più oscuro, sono coperti da scaglie fini, serrate, appiattite, però anch'esse non molto evidenti. Lo strato fibroso appare sempre evidente e sparso di ammassi lineari del pigmento. Il midollo, sensibilmente sviluppato, si presenta come un cilindro interno, a decorso alquanto irregolare ripieno di un contenuto granuloso.

Con caratteri molto simili a quelli descritti si presenta anche il pelo del *Cammello dromedario.* La più notevole diversità è data dal fatto che i peli lanosi di quest'ultimo cammello presentano un canale midollare più continuo e regolare e più ampio della metà dello spessore della fibra.

f) *Lane di camelidi.* – Queste lane si ritraggono da diversi animali i quali vivono allo stato semiselvaggio o domestico specialmente

nell'America del Sud. Fra essi i principali sono il *lama*, il *guanaco*, la *vigogna* e l'*alpaca*. Alcune di queste lane sono molto pregiate per la loro morbidezza, finezza, lucentezza.

Queste lane osservate al microscopio si mostrano molto simili fra di loro; le scaglie epidermiche sono poco visibili, mentre appare evidente lo strato fibroso sotto forma di fine striatura, e sul quale è depositato un pigmento finemente granuloso. Talora, anche nei peli sottili si rinviene un midollo, spesso interrotto, sempre molto esile. La più fine di queste lane è quella di vigogna (V. fig. 97 della Tav. IX) che ha un diametro medio intorno ai 20 μ.

2. Pelo di coniglio. – I peli più sottili del coniglio (*Lepus cuniculus*), si presentano (V. fig. 98 della Tav. IX), con una forma caratteristica ,a causa specialmente dello strato midollare il quale presenta l'aspetto di una successione di piccoli rettangoli pigmentati, separati tra di loro da spazi vuoti che hanno all'incirca le stesse dimensioni. Nei peli di dimensioni maggiori, lo strato midollare può essere composto di due o più serie di cellule disposte nel modo descritto. Anche le scaglie, sebbene sottili, sono molto evidenti. Lo strato medio fibrillare è invece pochissimo visibile.

3. Capelli. – La fig. 99 della Tav. IX rappresenta dei capelli di donna; in essi le scaglie sono così sottili e trasparenti da essere pochissimo visibili. Ciò che appare più evidente è lo strato fibroso sul quale sono ripartite in modo omogeneo le finissime granulazioni del pigmento, senza però formare quegli ammassi più o meno lineari che si notano comunemente negli altri peli animali. Il midollo è quasi sempre mancante; quando esiste si mostra finemente granuloso con un decorso piuttosto irregolare; il suo diametro è piuttosto sottile, di rado arriva ad ¼ dello spessore del capello.

Nel commercio europeo si trovano ora con facilità delle treccie di capelli cinesi; in questi il canale midollare appare molto più frequentemente che non nei capelli di donna sopradetti.

4. Sete naturali. – Un grande numero di insetti lepidotteri, secernono da ghiandole speciali delle bave, che diventano solide all'aria, sotto forma di filamenti destinati a costruire i bozzoli, entro i quali gli insetti stessi passano uno stadio della loro esistenza. La seta comune proviene dal *Bombyx mori*, le sete selvatiche od esotiche provengono da altri insetti (*Antheraea Mylitta, A. Jamamay*), che vivono allo stato libero specialmente nell'India, nella Cina e nel Giappone.

a) *Seta greggia comune* (*cruda*). – Il filamento così come è prodotto dal baco si mostra, al microscopio, costituito da due singole fibre (fibroina) avvolte e ricoperte da un unico ed irregolare involucro; questo involucro o membrana (sericina), a causa della sua natura poco elastica,

appare in numerosi punti rotto o raggrinzito (V. fig. 100 della Tav. X). Questa struttura del filamento di seta greggia appare anche evidente osservando le sezioni del filamento stesso, dove si notano le sezioni delle singole fibre riunite e circondate a due a due dalla membrana di sericina (V. fig. 101, Tav. X).

b) *Seta comune* (*sgommata*). – La seta che costituisce i comuni filati e tessuti, è stata privata più o meno completamente dell'involucro di sericina che si è detto riunisce a due a due i singoli filamenti nella seta cruda. Questi filamenti sono resi quindi liberi fra loro ed appaiono al microscopio come degli esili cilindri, regolari, lisci, pieni, lucenti, senza canale o striature; solo tratto tratto possono presentare qualche leggero strozzamento o rigonfiamento (V. fig. 102 della Tav. X). Le sezioni appaiono isolate, con una forma alquanto triangolare ad angoli molto arrotondati (V. fig. 103 della Tav. X).

Le fibre di seta comune, quantunque appariscano nelle comuni osservazioni perfettamente liscie ed omogenee, mostrano però, se esaminate con forte ingrandimento e con l'aiuto di speciali reattivi disaggreganti, una finissima striatura longitudinale dovuta alla struttura fibrillare propria di tutte le sete. Questa struttura fibrillare si mostra specialmente evidente, nelle sete selvatiche, anche se osservate a piccolo ingrandimento.

c) *Sete selvatiche.* – L'aspetto microscopico di queste sete è molto caratteristico, per cui ne è facile il riconoscimento e la distinzione, sia dalla seta comune, che dalle altre fibre tessili. Si presentano (V. fig. 104 della Tav. X), sotto forma di nastri discretamente larghi e spiccatamente caratterizzati per una striatura finissima, dovuta come si è detto alla loro struttura fibrillare resa così evidente poichè le singole fibrille non sono perfettamente aderenti, e formano esilissimi canalicoli ripieni di aria. Inoltre queste sete sono pure caratterizzate dalla presenza di ampie fascie trasversali oblique che appaiono con una tinta più chiara di quella generale delle fibre.

Le sezioni (V. fig. 105 della Tav. X), hanno forma appiattita, triangolare; in esse si rilevano chiaramente la struttura fibrillare ed i canalicoli di aria che separano le fibrille, canalicoli che sono più ampi nelle parti centrali della sezione.

d) *Seta caricata.* – Allo scopo di compensare la perdita per la sgommatura o per aumentarne il peso, molto spesso la seta viene incorporata più o meno con sostanze vegetali, ma più specialmente con sali minerali fra i quali i più comuni sono quelli di stagno, ed alluminio.

Le sete caricate si distinguono all'esame microscopico specialmente per il diametro maggiore; talora è dato anche di osservare le incrostazioni formate dalla materia di carica aggiunta. Inoltre è fa-

cile osservare la disaggregazione della seta nelle singole fibrille che, come abbiamo accennato, costituiscono il filamento di fibroina. Volendosi eliminare queste sostanze di carica per meglio osservare la fibra al microscopio, si tratta la seta nel modo indicato più avanti a pag. 747.

8. Descrizione delle fibre di sete artificiali. – Con questo nome si comprendono delle fibre artificiali le quali, per il loro aspetto lucente, simulano la seta, restandone però di gran lunga inferiori per gli altri pregi e specialmente per la resistenza. A seconda della materia prima della quale sono composte si possono suddividere nei 4 gruppi seguenti:

1. La sostanza base della fibra è la nitrocellulosa (pirossilina). Appartengono a questo gruppo le sete artificiali Chardonnet, Vivier (Seta di Francia), Lehner (Artiseta), Cadoret.

2. La sostanza base è la cellulosa pura, non nitrata. Appartengono a questo gruppo le sete ottenute coi sistemi di fabbricazione Langhans, Pauly, Despaissis, Dreaper e Tompkins, Fremery e Urban, Bronnert.

3. La sostanza base è il viscosio (xantogenato di cellulosa), proposto da C. H. Stearn e fabbricato col sistema Cross e Bevan.

4. Comprende le altre sete artificiali fabbricate con gelatine animali, mediante i sistemi Millar e Hummel (seta vandura), le quali però non hanno ora alcuna importanza commerciale.

L'aspetto al microscopio delle sete artificiali è molto caratteristico per cui ne è molto facile il riconoscimento dalle altre fibre ed in particolare dalla seta comune. Ciò che le differenzia sopratutto è il diametro rilevante, pur tenendo presente che facendo i preparati, come di solito si usa, in acqua, le fibre stesse si gonfiano notevolmente.

a) *Seta Chardonnet.* – Questa seta appare (V. fig. 106 della Tavola XI), sotto forma di filamenti isolati, talora alquanto appiattiti, provvisti di strie longitudinali. Ad un forte ingrandimento si riconosce che la fibra, piuttosto che da una striatura, è percorsa da numerose solcature diverse di forma e di lunghezza, per cui le fibre differiscono sempre le une dalle altre. Osservando le sezioni di queste fibre, più facilmente si notano queste solcature, le quali non sono dovute alla forma della trafila attraverso la quale fu passato il filamento, ma bensì ad una irregolare contrazione. Per ciò anche le sezioni di queste sete sono disuguali fra di loro. Per ciò che riguarda lo spessore, non si può con sicurezza fissare alcun valore, cosa che avviene del resto in generale per tutte le sete artificiali, poichè queste fibre vengono in commercio con diametri diversi, a seconda dello scopo cui sono destinate.

b) *Seta Lehner.* – Questa seta, che assomiglia nel suo aspetto microscopico a quella Chardonnet, si mostra più di questa ricca di stria-

ture e solcature, che talora sono così profonde da apparire cone canali interni più o meno eccentrici (V. fig. 107 della Tav. XI). È pure facile riscontrare la presenza di bollicine d'aria sparse nella massa della fibra. Le sezioni trasversali sono assai caratteristiche e mettono bene in evidenza le solcature osservate longitudinalmente ed i pseudocanali, poichè appaiono a contorno fortemente sinuoso, (V. fig. 108 della Tavola XI).

c) *Seta Bronnert.* – Questa seta si presenta con un aspetto molto uniforme e regolare, in cilindri alquanto appiattiti, lisci, ripieni, talora lievissimamente striati. Le sezioni ripetono naturalmente questa forma ed appaiono quindi sensibilmente circolari (V. fig. 109 della Tavola XI).

d) *Seta di viscosa* (Cross e Bevan). – Il suo aspetto al microscopio è abbastanza regolare, a forma cilindrica alquanto depressa. Si nota soltanto una fine e rada striatura (V. fig. 110 della Tav. XI). Le sezioni trasversali sono rotondeggianti quadrangolari (V. fig. 111 della Tav. XI).

Esame chimico.

I saggi chimici comprendono: La determinazione delle umidità, delle ceneri, la ricerca e la determinazione dell'apparecchio, la ricerca qualitativa della natura della fibra, la determinazione quantitativa delle singole fibre che entrano eventualmente a formare il campione in esame, la ricerca della natura della tinta e della sua resistenza, la ricerca della natura e del grado della impermeabilizzazione, la ricerca e il dosaggio della carica delle sete, la distinzione fra alcuni prodotti greggi e imbianchiti. Essi si eseguiscono secondo le indicazioni date qui di seguito.

1. Determinazione della umidità.

a) In LABORATORIO. – Circa gr. 5 del prodotto in esame, tagliato, se trattasi di tessuto, nel modo indicato a pag. 751 si pesano esattamente entro un pesafiltri tarato, a perfetta tenuta. Il campione del peso (p) si mette poi entro la stufa ad aria, disteso sopra un foglio di carta e si scalda per 3-4 ore a 100°-105° C; poi lo si ripone entro il pesafiltri e si lascia così nella stufa alla stessa temperatura per altre due ore circa. Si mette infine il pesafiltri col campione entro essiccatore e dopo ½ ora circa si ripesa rapidamente. Per controllo si può riporre di nuovo il pesafiltri col campione nella stufa, lasciarvelo per altre due ore e ripesare. La perdita di peso (p') rappresenta l'umidità del campione pesato (p) e quindi l'umidità % sarà:

$$U = \frac{p' \times 100}{p}$$

b) Negli stabilimenti di stagionatura. – Sono stati istituiti speciali stabilimenti detti di «*stagionatura*» allo scopo di determinare il peso mercantile (stagionato o a pagamento) di una data partita di fibra o di filato. Questo peso si ottiene aggiungendo al peso del prodotto seccato (peso assoluta) una percentuale prestabilita di umidità, riconosciuta come normale per la fibra in questione, detta «*ripresa*». Gli uffici di stagionatura si occuparono dapprima solamente della seta, oggi si occupano anche di altre materie tessili e dei relativi filati ed in special modo della lana e del cotone.

I valori che da tempo furono stabiliti per le «riprese», e che però sarebbe opportuno di rivedere e di controllare specialmente per alcune fibre, ad es. per le lane, sono i seguenti:

Per la lana greggia	=	16%
» » pettinata in tops greggio	=	19%
» » » » purgato	=	18.25%
» » cardata	=	17%
» la seta	=	11%
» il cotone	=	8.5%
» il lino e la canapa	=	12%
» la juta	=	13.75%

1. *Stagionatura della seta.* – La stagionatura di una data partita di seta viene effettuata nel modo seguente:

La balla di seta appena presentata viene pesata con esattezza prendendo nota del suo peso lordo. Se ne separa l'imballaggio (tela, carta, spaghi) e si pesa. Questo peso detratto da quello lordo della balla, dà il peso netto della seta. Appena eseguita la pesatura si prelevano dalle diverse parti della balla un certo numero di matasse del peso complessivo fra i 750 e i 1500 grammi, suddividendole in tre parti presso a poco uguali fra loro e ponendo ciascuna di esse in adatto recipiente che viene subito chiuso. Ognuna delle tre parti, in tal modo prelevate, viene subito dopo pesata con precisione. I trattamenti successivi non è necessario che vengano eseguiti immediatamente, ma possono attendere il loro turno, giacchè ormai è noto il peso della partita e dei campioni prelevati nelle condizioni di umidità nelle quali furono presentati. Delle tre parti o campioni suddetti, due vengono separatamente pesati allo stato secco facendo uso dell'apparecchio che qui appresso viene descritto, il terzo si lascia come riserva per un eventuale controllo.

L'apparecchio impiegato nella maggior parte degli stabilimenti di stagionatura, anche all'estero, è quello Corti di Milano (Vedi fig. 112). Il campione da stagionare viene posto in un cestello di alluminio aperto

superiormente e avente il fondo costituito da un intreccio di fili di alluminio. Questo cestello può venire attaccato alla parte inferiore di una asticciuola cilindrica la quale si trova nell'interno di una stufa ad aria (*A*) e la cui parte superiore, che esce dalla stufa, può essere appesa ad uno dei bracci di una bilancia. Il riscaldamento viene ottenuto mediante una corrente di aria calda la quale, in virtù di apposito aspiratore, attraversa la stufa e conseguentemente il filato sotto una pressione leggermente superiore ai 15 mm. di acqua e in quantità di due metri cubi e mezzo al minuto. Con questo dispositivo il campione viene rapidamente essiccato e portato a peso costante. L'aria viene immessa nella camera di essiccazione, ad una temperatura di 140° C. L'apparecchio è provvisto di valvole a perfetta tenuta in modo che al momento della pesata possa essere intercettato perfettamente l'afflusso dell'aria.

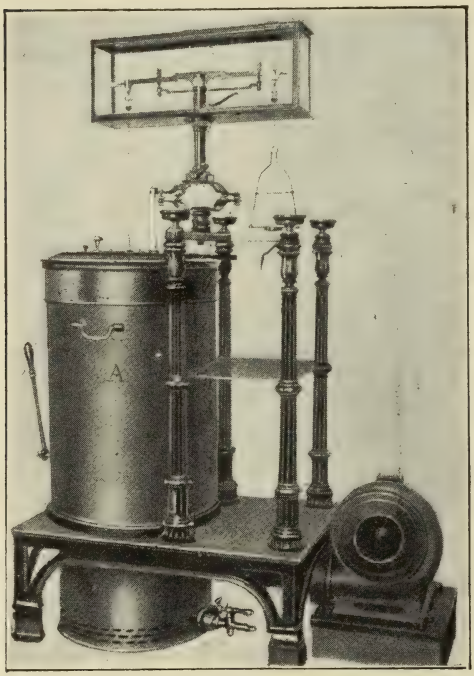

Fig. 112.

La determinazione del peso assoluto si fa separatamente, come si disse, su due dei tre campioni prelevati. Se la differenza fra i risultati ottenuti nelle due prove non supera il 0.3% la somma dei pesi primitivi e dei rispettivi pesi assoluti dei due campioni sperimentati serve come base per il calcolo del peso mercantile della partita; se poi la suddetta differenza supera il 0.3% ma è inferiore all'1%, si determina il peso assoluto anche del terzo campione e, qualora la somma delle differenze nei risultati delle tre prove non superi l'1%, si prendono i tre pesi primitivi e i tre pesi assoluti, sommati rispettivamente insieme, come base per il calcolo del peso mercantile. Nei casi contrari si prelevano nuovi campioni e si ripetono le prove.

Il calcolo del *peso mercantile* della partita viene fatto nel modo seguente: In base alla somma dei pesi primitivi, a quella dei pesi assoluti dei campioni sperimentati e al peso netto della partita, si calcola

il peso assoluto di quest'ultima. Si aggiunge a quest'ultimo peso la ripresa in ragione dell'11% e se ne ottiene il peso mercantile.

ESEMPIO:

Peso lordo	Kg. 104.82
Tara verificata	» 1.21
Peso netto	Kg. 103.61

Levate N.° 21 matasse per esperimento di stagionatura, di cui 14 del peso primitivo di gr. 975.800, furono ridotte al peso assoluto di gr. 872.700.

Dal che risulta, per il suddetto peso netto, l'assoluto di .	Kg. 92.66
Aumento di 11% sopra 92.66	» 10.19
Peso mercantile	Kg. 102.85
e cioè un calo in ragione di 0.73%	» 0.76
Peso netto primitivo	Kg. 103.61

Ogni volta che il filandiere o il filatoiere, per determinati scopi, sia ricorso all'impiego di una bozzima (a base di vasellina, o di glicerina, o di sapone, o di materie grasse o di borace o di altre sostanze) si otterranno delle sete crude imbozzimate, le quali durante la stagionatura perdono oltre l'acqua anche una parte della bozzima. Quando si tratti di sete fortemente imbozzimate e quando la bozzima è formata da sostanze facilmente volatilizzabili, la diminuzione di peso a spese della bozzima per effetto della stagionatura diviene assai sensibile (1). Per conoscere quale è stata questa diminuzione di peso in più nella stagionatura, occorrerà ricercare chimicamente la proporzione delle materie estranee presenti nella seta, prima e dopo della prova di stagionatura. La differenza che si troverà fra queste due determinazioni, fornirà la indicazione suddetta.

2. *Stagionatura della seta artificiale.* – La prova di stagionatura della seta artificiale si fa alla temperatura di 120° C.

3. *Stagionatura della lana.* – La prova di stagionatura della lana e dei filati relativi viene eseguita alla temperatura di 110° C. (2).

4. *Stagionatura del cotone.* – Per il cotone e per i relativi filati greggi la stagionatura si può fare a 105°-110° C, adottando per la ripresa il valore di 8½%. Per i filati ritorti a umido vengono presi accordi speciali. Per ciò che riguarda il prelievo dei campioni, si scelgono da ogni balla, se si tratta di pacchi di matasse di cotone, tre o quattro matasse, oppure si prendono da ogni cassa nove o dieci cops qualora il filato si trovi incannato sotto questa forma. I campioni scelti vengono racchiusi in adatti recipienti a tenuta di aria, riempiendoli se è possibile, e quindi spediti all'ufficio di stagionatura, con le indicazioni relative al peso della partita da cui furono prelevati. Se nelle prove di stagionatura il contenuto in acqua del campione supera il 12%, la merce può essere rifiutata.

(1) Sulla volatilizzazione durante la stagionatura di alcune sostanze che si applicano nella imbozzimatura delle sete crude. Vedi pubbl. del *Laboratorio di studi e esperienze sulla seta* (Milano - 1909).

(2) Vedi in proposito: R. BURATTI, *Industria tessile tintoria*, XXIII, 1922, pag, 25.

Per la lana, per il cotone e per i filati relativi e anche per la seta artificiale, la differenza massima tollerabile fra i risultati delle prove di stagionatura dei due primi campioni è del 0.5%. In questi casi non è necessario di stagionare il terzo campione. Se tale differenza supera il 0.5% ma non l'1%, si stagiona anche il terzo campione e, qualora la somma delle differenze fra i risultati ottenuti nelle tre prove non superi l'1% si prendono i pesi primitivi e i rispettivi pesi assoluti dei tre campioni come base per il calcolo del peso mercantile. Nei casi contrari si ripete il trattamento sui tre campioni.

Il calcolo del peso mercantile viene effettuato nel modo sopra indicato per la seta, adottando in ogni caso per la ripresa il valore che spetta alla fibra da cui il filato risulta costituito.

2. Determinazione delle ceneri. – Gr. 5 a 10 circa del prodotto in esame si riscaldano in capsula tarata, dapprima a piccola fiamma, aumentandola poi gradatamente. L'incenerimento si completa in muffola mantenuta al calore rosso-scuro. La capsula viene quindi lasciata raffreddare in essiccatore e infine pesata. La differenza fra questo peso e quello della capsula vuota rappresenta il peso delle ceneri del campione sottoposto al saggio. Le ceneri vengono poi riferite a cento parti del campione in esame.

Nel caso della *seta* si suole anche determinare *il grado di alcalinità delle ceneri.* A questo fine le ceneri vengono lisciviate con 400 volte il loro peso di acqua distillata bollente e dell'estratto acquoso che così si ottiene, si determina il grado di alcalinità, che viene riferito poi a cento parti di seta secca ed espresso come ossido di sodio.

3. Ricerca e determinazione dell'apparecchio. – Le sostanze che si adoperano per dare l'apparecchio o appretto ai filati e ai tessuti e che formano quella specie di patina superficiale che serve a dare al prodotto un aspetto particolare (opaco, lucido, moirè, ecc.) od a renderlo più o meno consistente o rigido, sono assai numerose. Fra tali sostanze si possono citare principalmente: farina, amido, fecola, destrina, gomme, gelatine vegetali, grassi, olii, saponi, cera, paraffina, stearina, glicerina, glucosio, borace, cloruro di calcio o di magnesio, sali ammoniacali, caolino, sali di piombo, di calcio, di bario, ecc.

I manufatti che vengono di preferenza apparecchiati, talvolta con quantità assai rilevanti di appretto, sono quelli di cotone. Anche i tessuti di seta vengono fortemente apparecchiati, ma per questi non si tratta di un semplice strato superficiale di materie estranee, perchè le sostanze costituenti la così detta *carica* delle sete restano, almeno in parte, incorporate nella fibra (V. avanti a Carica delle sete).

In generale l'apparecchio dei manufatti di cotone si può asportare facendo bollire il tessuto con acqua, e strofinandolo a lungo fra le mani. L'apparecchio si stacca, ed in parte si scioglie nell'acqua stessa (destrina, glucosio, glicerina, gomma, sali minerali solubili), in parte rimane emulsionato (grassi, paraffina, amido), in parte va al fondo dell'acqua

(caolino, sali minerali insolubili). Così nell'acqua in cui si è fatto bollire e si è strofinato il campione in esame, si possono poi identificare, coi soliti metodi analitici, le varie sostanze che formavano l'apparecchio del campione stesso. I sali minerali che non si decompongono o che non volatilizzano ad alta temperatura si possono anche ricercare nelle ceneri del tessuto. Bisogna notare però che nella cenere dei prodotti tinti si trovano anche gli ossidi metallici provenienti dai sali eventualmente impiegati come mordenti nella tintura (sali di rame, di cromo, di ferro, di antimonio, di stagno, di alluminio, ecc.), i quali non vengono asportati per semplice ebollizione con acqua e con lo strofinamento.

Per una ricerca sistematica, è bene, da prima disseccare il campione in stufa a 105°, poi esaurirlo con etere in un apparecchio a spostamento e nell'estratto etereo ricercare i grassi, la cera, la paraffina; infine farlo bollire con acqua, strofinandolo anche fra le mani, e nel liquido ricercare le altre sostanze sunnominate.

Per la *determinazione quantitativa* dell'apparecchio, ad esempio, nei tessuti di cotone, si può eseguire il metodo seguente:

Su 5 gr. circa di tessuto si determina l'umidità nel modo indicato a pag. 740.

Un altro pezzo di tessuto del peso di 5 gr., circa, oppure lo stesso pezzo impiegato per il dosaggio dell'umidità, nel caso che non se ne abbia altro a disposizione, si imbeve bene di acqua o poi si stringe fra le mani per levare l'eccesso di acqua, indi si immerge in 100 cm.^{3} di soluzione di carbonato sodico cristallizzato all'1 per mille che bolle già moderatamente entro un bicchiere. Si seguita a far bollire moderatamente per ¼ d'ora preciso. Si leva dal fuoco, si getta il liquido, e si lava il tessuto due o tre volte per decantazione con acqua distillata calda. Si finisce la lavatura sotto un filo d'acqua corrente, strofinando moderatamente e con cura fra le dita il tessuto.

Intanto in un altro bicchiere, si pongono a bollire 100 cm.^{3} di acido cloridrico al 3 per cento (3 cm.^{3} di acido cloridrico conc. p. sp. 1.19 in 100 cm.^{3} di acqua distillata) e quando il liquido comincia a bollire vi si immerge il tessuto che ha subito il trattamento suddetto. Si pone il bicchiere sopra un bagno maria ben bollente e vi si lascia per ¼ d'ora. Si getta l'acido, si lava due o tre volte per decantazione con acqua calda e poi sotto un filo d'acqua corrente. Indi si ripone il tessuto nel bicchiere e vi si versa sopra dell'alcool assoluto, si agita, si versa l'alcool, si lava ancora con nuovo alcool spremendo fra le dita il tessuto; in tutto si adopera non più di 50 cm.^{3} di alcool. Poi si lava con poco etere e si spreme. Il tessuto così trattato si mette in stufa ad aria a 100°-105° C. per circa 2 ore, poi si pesa.

La perdita di peso totale dà l'apparecchio, più l'umidità; sottraendo quest'ultima, già determinata a parte, si ha l'apparecchio (1).

Volendo poi sapere le proporzioni del cotone e dell'apparecchio nello stato in cui si trovano nel tessuto in esame, basta distribuire l'umidità in parti proporzionali fra cotone e apparecchio. Si potrà inoltre, occorrendo, calcolare la quantità di apparecchio relativa a 100 parti di tessuto greggio.

ESEMPIO: 5 gr. di tessuto perdono alla stufa a 100°-105° C. gr. 0.347. Umidità % = 6.94.

5 gr. di tessuto trattati con carbonato sodico, poi con acido cloridrico, ecc., perdono gr. 1.052. Apparecchio + umidità % = 21.04.

Donde si ha

a) Umidità	%	6.94
b) Apparecchio secco	»	14.10
c) Cotone secco	»	78.96
		100.00

Volendo poi distribuire l'umidità fra apparecchio e cotone, si calcolerà, prima l'umidità x, da aggiungersi all'apparecchio con la formula seguente:

$$x = \frac{a \times b}{100 - a}$$

e cioè $x = 1.05$

E quindi l'apparecchio con relativa umidità sarà:

$$14.10 + 1.05 = 15.12$$

e il cotone con la sua umidità sarà:

$$100 - 15.12 = 84.88$$

Cosicchè il tessuto sarà formato da:

Apparecchio	15.12%
Cotone	84.88 »

Infine l'apparecchio rispetto a 100 parti di tessuto greggio sarà dato dalla proporzione

$$84.88 : 15.12 = 100 : x$$

$$x = 17.81$$

4. Ricerche qualitative sulla natura delle fibre. – Queste ricerche hanno lo scopo di differenziare fra loro gruppi di fibre, come, ad esempio, le fibre di origine animale da quelle di origine vegetale; oppure di differenziare fra loro certe date fibre. Servono, di solito, come saggi preliminari di orientamento per l'analisi microscopica, allo scopo di limitare il campo delle ricerche ad un dato gruppo di fibre; in alcuni casi

(1) Col trattamento descritto si elimina totalmente l'apparecchio dei tessuti, ma in pari tempo si asporta anche una parte della sostanza colorante (se il tessuto è tinto), la quale però non è di solito in quantità rilevante.

possono anche servire per confermare i risultati della osservazione al microscopio.

Quando si tratti di prodotti molto colorati o fortemente apparecchiati è bene, prima di procedere ai saggi qui sotto indicati, di cercare di eliminare la maggior parte possibile dell'apparecchio e del colore mediante i trattamenti indicati alle pag. 744 e 747, a proposito della ricerca e della determinazione dell'apparecchio, e della carica delle sete.

I saggi che più comunemente si fanno sono i seguenti:

1. Prove per distinguere le fibre animali da quelle vegetali.

a) Si accosti ad una fiamma un poco del campione in esame: se questo brucia spandendo odore di corna bruciate e lasciando un carbone spugnoso che rimane aderente alla parte di fibra non bruciata, trattasi di fibre animali. Se esso brucia rapidamente spandendo odore empireumatico, senza lasciare carbone, ma solo una cenere leggera, trattasi di fibre vegetali.

La seta molto caricata brucia talvolta come le fibre vegetali e lascia notevoli quantità di ceneri contenenti per lo più ossidi o sali di stagno, ossidi di alluminio o di ferro; prendendo però un pezzetto abbondante del campione si può in alcuni casi anche percepire abbastanza nettamente l'odore di corna bruciate. Nei casi dubbi si deve asportare, per quanto è possibile, la carica da un pezzetto del prodotto in esame e poi ripetere su di esso la prova di combustione. Per asportare la carica si scalda a 60° con soluzione di carbonato sodico al 2 per cento, e poscia alla stessa temperatura, con una soluzione di biossalato potassico al 5 per cento. Oppure si tratta con solfuro sodico al 3 per cento e poi con acido cloridrico al 2 per cento; oppure con acido cloridrico all'1-2 per cento scaldando a 60° e poi con carbonato sodico al 2 per cento scaldando a 80°. Quando la fibra è privata in gran parte di apparecchio, carica e colore, presenta caratteri normali e brucia spandendo odore di corna bruciate.

b) Si faccia bollire per alcuni minuti un poco del campione con una soluzione al 10% di potassa caustica: le fibre animali si sciolgono, quelle vegetali no.

2. Prove per distinguere i prodotti di seta naturale da quelli di seta artificiale e questi ultimi fra loro (1).

a) Si accosti un pezzetto del campione ad una fiamma: le sete naturali (seta comune e sete selvatiche) bruciano spandendo odore di corna bruciate e lasciano carbone spugnoso (ad eccezione delle sete mol-

(1) A. Solaro: Studio microscopico e chimico per il riconoscimento delle fibre vegetali lane ecc. Milano, 1914 - pag. 341 e 383.

to caricate); le sete artificiali a base di cellulosa bruciano rapidamente, quasi senza odore o con leggiero odore empireumatico e senza lasciare residuo, quelle stenosate lasciano ceneri che conservano la forma filamentosa; le sete artificiali a base di gelatina (seta A. Millar, seta Vandura) bruciano come le fibre animali.

b) Si immerga un pezzetto del campione a freddo in acido cloridrico concentrato o in acido solforico a 58° B: la seta naturale comune non caricata si scioglie prontamente, quella fortemente caricata e le sete naturali selvatiche si sciolgono più lentamente; le sete artificiali si sciolgono dopo qualche tempo, quella a base di gelatina prima si rammollisce e poi si scioglie in circa due ore.

c) Si tratti un pezzetto del campione con soluzione di potassa caustica al 10 per cento, scaldando sino all'ebollizione: la seta naturale comune non caricata si scioglie prontamente, quella caricata e le sete naturali selvatiche si sciolgono in un tempo più lungo, le sete artificiali non si sciolgono, eccetto che quella di gelatina.

d) Si tratti un pezzetto del campione con soluzione di cloruro di zinco a 60° Be′ (V. per la preparazione a pag. 753), all'ebollizione: le sete naturali, anche se caricate bianche o a colori e quelle artificiali a base di nitrocellulosa si sciolgono in un minuto; le sete caricate tinte in nero e le sete artificiali di cellulosa e di viscosa si sciolgono in un minuto e mezzo circa; quelle selvatiche richiedono alcuni minuti per sciogliersi completamente.

e) Si immerga un pezzetto del campione nel liquido di Löwe (V. per la preparazione a pag. 753), a freddo: le sete naturali, se non caricate, si sciolgono in dieci minuti, quelle caricate e specialmente le sete selvatiche non risultano completamente sciolte neppure in due ore; le sete artificiali non rimangono disciolte, ad eccezione di quella di gelatina che si rammollisce e si scioglie dopo qualche tempo.

f) Si sciolga un pezzetto del campione in acido solforico concentrato purissimo, ed alla soluzione aggiungasi un cristallino di solfato di difenilamina: con le sete artificiali a base di cellulosa nitrata, si ottiene una colorazione turchina. Questa prova non può farsi che con fibre non tinte.

3. Prove per distinguere la seta artificiale dal cotone mercerizzato e dal ramiè.

1°) Si debbono anzitutto esaminare la lunghezza, l'aspetto e la resistenza delle fibre o dei filamenti che costituiscono il campione in esame.

Nel caso della seta artificiale la lunghezza dei filamenti raggiunge, di regola, quella del tratto di filato in esame, ad eccezione del caso in cui si tratti di prodotti fabbricati con cascami di seta artificiale.

Questi infatti si presentano costituiti da filamenti di lunghezza variabile e oscillante, di solito, fra 3 e 10 cm.

L'aspetto dei filamenti di seta artificiale è in ogni caso molto lucente, con lucentezza vitrea; la loro resistenza alla trazione, specialmente dopo bagnati, è minima.

I prodotti di cotone mercerizzato risultano costituiti da fibre di lunghezza oscillante fra i 2 e i 4 cm.; quelli di ramiè da fibre aventi di regola una lunghezza fra i 5 e i 20 cm.

Le fibre di cotone mercerizzato e di ramiè non presentano la lucentezza vitrea caratteristica dei filamenti di seta artificiale; e, rispetto a questi ultimi, si comportano più resistenti alla trazione, specialmente quando si tratta di fibre di ramiè.

I filamenti di seta artificiale hanno, di solito, un diametro ed una rigidezza maggiore di quelli delle fibre di cotone mercerizzato e di ramiè.

2°) Se si tratta per 1 a 2 minuti con soluzione di cloruro di zinco a 60° Bé bollente, le sete artificiali a base di nitrocellulosa, di cellulosa e di viscosa si sciolgono; il cotone mercerizzato e il ramiè rimangono indisciolti.

3°) Nel caso di prodotti non tinti è consigliabile di effettuare anche il saggio con acido solforico conc. e solfato di difenilamina indicato a pag. 748. In questa prova, la seta artificiale a base di nitrocellulosa si colora in azzurro. Questa colorazione non si ottiene nel caso che siasi in presenza di sete artificiali di altro tipo, come pure non viene data nè dal cotone mercerizzato, nè dal ramiè.

4. Prove per distinguere la lana dalla seta.

a) Si sciolga un pezzetto del campione nella potassa caustica al 10% ed alla soluzione aggiungansi alcune gocce di nitroprussiato sodico: con la lana si ha una colorazione violetta, con la seta nessuna colorazione.

b) Si faccia bollire un pezzetto del campione per alcuni minuti in una soluzione di cloruro di zinco a 60° Be′ (V. per la preparazione a pag. 753); la seta si scioglie, la lana no.

5. Prove per distinguere la canapa dalla juta.

a) Con soluzione di floroglucina (floroglucina gr. 1, alcool cm.^{3} 12.5, acido cloridrico conc. cm.^{3} 2.5): la juta si colora in rosso-roseo, specie dopo qualche istante; la canapa si colora leggerissimamente in roseo.

b) Con acido nitrico contenente vapori nitrosi: la canapa si colora in giallo, la juta in rosso sangue.

6. Prova per distinguere il lino dalla canapa.

Si sottopone il prodotto in esame al seguente trattamento: Si versa a più riprese sul campione in esame, decantando volta per volta, una

soluzione calda a 90°-95° C. di carbonato sodico cristallizzato al 3%; indi lo si lascia immerso per circa mezz'ora in detto liquido che va gradatamente raffreddandosi. Si lava con acqua strofinando accuratamente e si lascia asciugare all'aria. Il campione così trattato e asciugato si immerge ripetutamente in etere di petrolio, freddo, strofinandolo fortemente ogni volta fra le mani e lasciandolo infine esposto all'aria per alcune ore. Durante questo trattamento è bene di rinnovare varie volte l'etere di petrolio.

Si sfilacciano servendosi di un temperino, le estremità di alcuni filamenti o di alcuni fili del campione trattato nel modo suddetto e quindi, tenendoli fermi da un capo ed appoggiandoli sopra una tavoletta di legno non troppo duro, se ne pettina la parte sfilacciata per mezzo di una spazzola metallica armata di aghi esilissimi ripiegati a ginocchio. Ciò allo scopo di scomporre, per quanto è possibile, i fascetti di fibre nei loro elementi. L'estremità così sfibrata si raschia con cura con un temperino nello stesso modo che si pratica per le osservazioni microscopiche. Le fibre che si ottengono mediante quest'ultimo trattamento, private dagli elementi più grossolani, si riuniscono, si allargano e si ammassano per mezzo di aghi, ripetendo due o tre volte queste operazioni; infine, comprimendole leggermente col polpastrello del dito, si dispongono in modo da ottenere un ciuffetto omogeneo e compatto. Se ne tagliano allora con delle piccole forbici le sbavature, dando al ciuffetto una forma presso a poco circolare del diametro di circa mezzo centimetro e dello spessore di circa un millimetro. Il ciuffetto di fibre così preparate si depone delicatamente mediante un ago sopra un miscuglio di acqua ed alcool (25 cm.^{3} di alcool assoluto portati a 100 cm.^{3} con acqua distillata) contenuto in uno dei comuni pesafiltri e mantenuto alla temperatura di 20°-22° C. Le fibre di *canapa*, appena in contatto del liquido si imbevono rapidamente e agitando, anche delicatamente, *cadono al fondo*; quelle di *lino* stentano ad imbeversi e *galleggiano* sul liquido anche se questo viene agitato.

5. Determinazione quantitativa delle singole fibre nei tessuti misti. – Questa determinazione quantitativa ha per scopo di conoscere la quantità delle varie fibre che costituiscono un tessuto, per esempio, la quantità di lana e di cotone che concorrono a formare una flanella; oppure la quantità di seta che si trova in un tessuto misto con questa fibra, ecc.

Questa determinazione può essere fatta in due modi: Per sfilacciamento o per via chimica. Il primo metodo è il più semplice e il più sicuro, e consiste nel separare meccanicamente i fili di diversa natura che entrano a formare il tessuto in esame e nel pesarli poi separatamente. Questo metodo può essere impiegato solamente nel caso in cui

tanto i fili di trama che quelli di ordito risultano rispettivamente costituiti da una sola materia tessile. Si può adottare, ad esempio, il metodo per sfilacciamento per un tessuto formato in trama da sola lana e in ordito da solo cotone.

Tutte le volte che il tessuto in esame non si trova nelle condizioni suddette, come ad esempio nel caso di tessuti fatti con filati misti, in quelli con fiocchetti di seta, ecc., o quando il tessuto non permetta di essere sfilacciato, bisogna procedere all'analisi per via chimica, mediante la quale si separano le varie fibre con opportuni solventi.

In alcuni casi si possono anche applicare i due metodi contemporaneamente. Per esempio, nel caso in cui è possibile di separare meccanicamente i fili di ordito da quelli di trama e che i primi soltanto sono formati di filato misto, si possono separare per sfilacciamento i fili di ordito dalle trame e sottoporre poi i primi all'analisi per via chimica.

A) Metodo per sfilacciamento. – Si pesa un pezzo di tessuto, con gli orli tagliati esattamente senza sbavature e in modo che seguano i fili di trama e di ordito. Quando si tratta di tessuti operati, broccati, ricamati e simili, è necessario tagliare il campione in modo che sia rappresentato tutto il disegno oppure una parte proporzionale di esso. Poi, per mezzo di pinzette adatte, si separano i fili delle diverse specie, raccogliendoli in pesafiltri tarati; infine si pesano i vari fili, così raccolti.

B) Metodo per via chimica. – *Generalità:* Con l'analisi per via chimica si pesano allo stato secco le varie fibre che compongono un tessuto, e perciò è necessario determinare anche, oltre alle fibre, l'umidità, l'apparecchio ed il colore del tessuto. Avuta così la composizione centesimale del tessuto, distinta in fibre secche (di lana, di cotone, ecc.), umidità, apparecchio e colore, se si vuole calcolarne la composizione in filati, come si avrebbe con lo sfilacciamento, è necessario distribuire proporzionalmente alle percentuali delle fibre diverse, l'apparecchio e il colore trovati, e distribuire l'umidità trovata, proporzionalmente alle fibre secondo alcuni coefficienti detti di *umidità normale*. Le umidità normali per i principali tipi di fibre, da adottarsi nell'analisi chimica, si possono ritenere le seguenti (1).

	Riferita a 100 p. di fibra	Riferita a 100 p. di fibra secca
Per il cotone	7.50	8.11
Per la lana	11.00	12.36
Per la seta	8.50	9.29
Per la seta caricata nera	12.00	13.64
Per la seta caricata bianca od a colori .	9.00	9.89

(1) Da studio compiuto nel Laboratorio chimico centrale delle Gabelle da A. Solaro.

Il calcolo per avere la composizione dei tessuti, dai dati trovati con l'analisi chimica, si fa nel seguente modo:

Sia: U = umidità % totale;
A = apparecchio e colore % totali;
$f_1, f_2, f_3, \ldots\ldots$ = percentuali delle fibre pure e secche;
$a_1, a_2, a_3, \ldots\ldots$ = apparecchio e colore per ciascuna fibra;
$u_1, u_2, u_3, \ldots\ldots$ = umidità per ciascuna fibra;
$k_1, k_2, k_3, \ldots\ldots$ = coefficienti di umidità normale per cento parti di fibra secca;
$x_1, x_2, x_3, \ldots\ldots$ = percentuale di ciascuna fibra nel tessuto con il suo apparecchio e con la sua umidità.

Si avrà:

1. Che l'apparecchio e colore per ciascuna fibra sarà dato rispettivamente dalle formule:

I)
$$a_1 = \frac{A f_1}{100 - U - A}$$

$$a_2 = \frac{A f_2}{100 - U - A}$$

$$a_3 = \frac{A f_3}{100 - U - A}$$

2. Che l'umidità da distribuirsi a ciascuna fibra sarà data rispettivamente, nel caso di due fibre, dalle formule:

(II)
$$u_1 = \frac{U f_1 k_1}{f_1 k_1 + f_2 k_2}$$

$$u_2 = \frac{U f_2 k_2}{f_1 k_1 + f_2 k_2}$$

e nel caso di tre fibre, dalle formule:

(III)
$$u_1 = \frac{U f_1 k_1}{f_1 k_1 + f_2 k_2 + f_3 k_3}$$

$$u_2 = \frac{U f_2 k_2}{f_1 k_1 + f_2 k_2 + f_3 k_3}$$

$$u_3 = \frac{U f_3 k_3}{f_1 k_1 + f_2 k_2 + f_3 k_3}$$

3. Che il percentuale di ciascuna fibra nel tessuto, con il suo apparecchio, colore ed umidità, sarà dato rispettivamente dalle formule:

$$\text{(IV)} \qquad \begin{aligned} x_1 &= f_1 + a_1 + u_1 \\ x_2 &= f_2 + a_2 + u_2 \\ x_3 &= f_3 + a_3 + u_3 \end{aligned}$$

Se non è necessario avere l'apparecchio e l'umidità distinte per ogni fibra, si potranno ottenere direttamente (come di solito occorre) le quantità di fibre con il loro apparecchio, colore ed umidità, servendosi delle seguenti formule, per il caso di due fibre:

$$\text{(V)} \qquad \begin{aligned} x_1 &= \frac{f_1 (100 - U)}{100 - U - A} + \frac{U f_1 k_1}{f_1 k_1 + f_2 k_2} \\ x_2 &= \frac{f_2 (100 - U)}{100 - U - A} + \frac{U f_2 k_2}{f_1 k_1 + f_2 k_2} \end{aligned}$$

e delle seguenti, per il caso di tre fibre:

$$\text{(VI)} \qquad \begin{aligned} x_1 &= \frac{f_1 (100 - U)}{100 - U - A} + \frac{U f_1 k_1}{f_1 k_1 + f_2 k_2 + f_3 k_3} \\ x_2 &= \frac{f_2 (100 - U)}{100 - U - A} + \frac{U f_2 k_2}{f_1 k_1 + f_2 k_2 + f_3 k_3} \\ x_3 &= \frac{f_3 (100 - U)}{100 - U - A} + \frac{U f_3 k_3}{f_1 k_1 + f_2 k_2 + f_3 k_3} \end{aligned}$$

Per l'applicazione di queste formule vedansi poi gli esempi riportati più avanti ai vari casi.

Reattivi: I reattivi necessari per l'analisi quantitativa dei tessuti per via chimica sono i seguenti:

1. Soluzione acquosa di carbonato sodico cristallizzato all'1‰;

2. Acido solforico a 58° Bé (1000 cm.³ di acido solforico concentrato puro a 66° Bé in 530 cm.³ di acqua distillata);

3. Soluzione acquosa di potassa caustica al 10%;

4. Cloruro di zinco. Gr. 100 di cloruro di zinco si sciolgono in 80 cm.³ di acqua, si aggiungono 4 gr. di ossido di zinco, e si scalda a bagno-maria per un'ora circa, agitando di frequente; dopo raffreddamento si filtra per amianto o per lana di vetro; la soluzione deve segnare 60° Bé, in caso contrario si diluisce o si concentra sino a portarla esattamente alla densità prescritta;

5. Liquido di Löwe. Si sciolgono gr. 16 di solfato di rame in 150 cm.³ di acqua, si aggiungono 10 gr. di glicerina anidra e quindi una soluzione di idrato sodico sino a che il precipitato, che da prima

si forma, sia sciolto, ma evitando di aggiungere un eccesso di soda. Si conserva in bocce ben chiuse e all'oscuro.

Modo di operare:

1. Tessuto misto di lana e cotone.

a) Dosaggio dell'umidità: Come a pag. 740.

b) Dosaggio del cotone. – Un pezzo di tessuto del peso (p) da 3 a 5 gr. si fa bollire per ¼ d'ora con 100 cm.³ di carbonato sodico. Si lava bene in acqua corrente. Si immerge in 100 cm.³ di soluzione di potassa caustica bollenti in un bicchiere di vetro, si porta su b. m. bollente e vi si lascia per venti minuti. Si lava con acqua corrente, poi si fa bollire per ¼ d'ora con 100 cm.³ di acqua distillata, indi si lava con alcool, poi con etere ed infine si secca in stufa a 100°-105° e si pesa.

Il peso del tessuto rimasto (c) rappresenta il cotone contenuto nel peso (p) di tessuto impiegato e quindi il cotone per cento (f_1) sarà

$$f_1 = \frac{c \times 100}{p}$$

c) Dosaggio della lana. – Un altro pezzo di tessuto del peso (p) da 3 a 5 gr. si fa bollire per ¼ di ora con 100 cm.³ di carbonato sodico. Si lava con acqua corrente. Si immerge per 2 ore nell'acido solforico, a freddo. Si lava con acqua corrente. Si fa bollire per ¼ d'ora con 100 cm.³ di acqua distillata. Si lava con alcool, poi con etere. Si secca a 100°-105° nel solito modo e si pesa.

Il peso di tessuto rimasto (l) rappresenta la lana contenuta nel peso (p) di tessuto impiegato, e quindi la lana % (f_2) sarà.

$$f_2 = \frac{l \times 100}{p}$$

d) Apparecchio, colore e perdite. – Si hanno tutte insieme, per differenza, sottraendo da 100 la somma delle percentuali trovate di umidità, di cotone e di lana ($U + f_1 + f_2$).

ESEMPIO:

a) 5 gr. di tessuto perdono a 100°-105° gr. 0.385. Umidità % = 7.70;

b) 5 gr. di tessuto, dopo il trattamento con potassa caustica, lasciano gr. 2.541 di cotone. Cotone % = 50.82;

c) 5 gr. di tessuto, dopo il trattamento con acido solforico, lasciano gr. 1.824 di lana. Lana % = 36.48.

Donde risulta che la composizione del tessuto è:

a) Umidità (U)	%	7.70
b) Cotone (f_1)	»	50.82
c) Lana (f_2)	»	36.48
d) Apparecchio, colore e perdite (d)	»	5.00
		100.00

Volendo poi sapere la composizione del tessuto in lana e cotone allo stato in cui si trovano nel tessuto stesso, basta applicare successivamente le formule generali I, II, IV; e si avrà:

$$a_1 = \frac{5 \times 50.82}{100 - 7.70 - 5} = 2.91 \text{ (apparecchio del cotone).}$$

$$a_2 = \frac{5 \times 36.48}{100 - 7.70 - 5} = 2.09 \text{ (apparecchio della lana).}$$

$$u_1 = \frac{7.70 \times 50.82 \times 8.11}{50.82 \times 8.11 + 36.48 \times 12.36} = 3.68 \text{ (umidità del cotone).}$$

$$u_2 = \frac{7.70 \times 36.48 \times 12.36}{50.82 \times 8.11 + 36.48 \times 12.36} = 4.02 \text{ (umidità della lana).}$$

$x_1 = 50.82 + 2.91 + 3.68 = 57.41$ (percentuale del cotone apparecchiato e umido).

$x_2 = 36.48 + 2.09 + 4.02 = 42.59$ (percentuale della lana apparecchiata e umida).

Agli stessi risultati si sarebbe pervenuti applicando invece direttamente le formule (V) (1).

Così il tessuto si può ritenere formato da

Filato di cotone 57.41%
» lana 42.59 »

2. Tessuto misto di cotone e seta naturale.

a) Dosaggio dell'umidità: Come a pag. 740.

b) Dosaggio del cotone: Come in 1 *b* (2).

c) Dosaggio della seta. – Un pezzo di tessuto del peso (p) da 3 a 5 gr. si fa bollire per ¼ d'ora con 100 cm.³ di carbonato sodico. Si lava con acqua corrente. Si fa bollire per ¼ d'ora con acqua distillata. Si lava con alcool, poi con etere. Si secca a 100°-105° nel solito modo e si pesa. Si ha così un peso (P) di tessuto, il quale si immerge per 1 minuto in 100 cm.³ di cloruro di zinco bollente (3); poi si lava con acqua leggermente acidulata, indi con acqua pura, alcool ed etere, si secca a 100°-105° e si pesa. Si ha così un peso P'.

La seta per cento di tessuto è data da $\frac{(P - P') \times 100.}{p}$

(1) Quando si ha da fare, come in questo caso, con due sole fibre, dopo che si è assegnato l'apparecchio, il colore e l'umidità relativi ad una delle fibre, l'altra si può anche calcolare per differenza, sottraendo da 100 la percentuale della prima fibra apparecchiata ed umida.

(2) In questo caso il riscaldamento su b. m. bollente viene prolungato fino a mezz'ora, giacchè, specialmente se si hanno in esame tessuti con seta molto caricata o con seta selvatica, la soluzione di queste ultime in potassa avviene più lentamente che nel caso della lana.

(3) Nel caso di seta fortemente caricata, e specialmente se tinta in nero, è necessario prolungare l'immersione fino a 2 minuti, nel caso di sete selvatiche fino a 2-3 minuti. In luogo del cloruro di zinco si può anche usare il liquido di Löwe, lasciando in esso immerso completamente il tessuto per circa 2-3 ore a freddo; o meglio si fanno due determinazioni, una col cloruro di zinco e l'altra col liquido di Löwe.

d) Apparecchio, colore, perdite. – Si hanno per differenza, sottraendo da 100 la somma delle percentuali trovate di umidità, di cotone, e di seta $(U + f_1 + f_2)$.

ESEMPIO:

a) gr. 4.820 di tessuto perdono a 100°-105° gr. 0.258. Umidità % = 5.35.

b) gr. 5.243 di tessuto, dopo trattamento con potassa, lasciano gr. 3.607 di cotone. Cotone % = 68.80.

c) gr. 4.620 di tessuto, trattati come sopra in *c*, danno gr. 0.602 di seta $(P - P_1)$ Seta % = 13.03.

Donde risulta che la composizione del tessuto è:

a) Umidità (U)	%	5.35
b) Cotone (f_1)	»	68.80
c) Seta (f_2)	»	13.03
d) Apparecchio, colore, perdite (A)	»	12.82
		100.00

Per la distribuzione dell'apparecchio, colore e umidità alle varie fibre si possono applicare direttamente le formule (V). Chiamando x_1 la percentuale del cotone col suo apparecchio ed umidità, e x_2 quella della seta pure apparecchiata ed umida, ed introducendo i rispettivi coefficienti di umidità normale (1), si avrà:

$$x_1 = \frac{68.80 \times 94.65}{81.83} + \frac{5.35 \times 68.80 \times 8.11}{68.80 \times 8.11 + 13.03 \times 9.29} = 83.97.$$

$$x_2 = \frac{13.03 \times 94.65}{81.83} + \frac{5.35 \times 13.03 \times 9.29}{68.80 \times 8.11 + 13.03 \times 9.29} = 16.03.$$

Così il tessuto si può ritenere formato da

Cotone	%	83.97
Seta	»	16.03

3. Tessuto misto di lana e seta naturale.

a) Dosaggio dell'umidità: Come a pag. 740.

b) Dosaggio della lana: Come in 1 *c*.

c) Dosaggio della seta: Come in 2 *c*.

d) Apparecchio colore e perdite: Si hanno per differenza, da $100 - (U + f_1 + f_2)$.

ESEMPIO: Vedasi il caso precedente al n. 2. Per l'assegnamento dell'umidità alla lana, devesi usare il coefficiente 12.36.

4. Tessuto misto di cotone, lana e seta naturale.

a) Dosaggio dell'umidità: Come a pag. 740.

b) Dosaggio del cotone: Come in 1 *b* (2).

---

(1) Se trattasi di seta caricata nera si usi il coefficiente 13,64; se di seta caricata bianca o a colori il coefficiente 9,89.

(2) Vedi nota 2 a pag. 755.

c) Dosaggio della lana: Come in 1 *c*.

d) Dosaggio della seta: Come in 2 *c*.

e) Apparecchio, colore e perdite: Si hanno per differenza da $100 - (U + f_1 + f_2 + f_3)$.

ESEMPIO:

a) gr. 4.852 di tessuto perdono a 100°-105° gr. 0.408. Umidità % = 8.41.

b) gr. 5.024 di tessuto, dopo il trattamento con potassa, lasciano gr. 0.797 di cotone. Cotone % = 15.86.

c) gr. 4.808 di tessuto, dopo trattamento con acido solforico, lasciano gr. 2.056 di lana. Lana % = 42.76.

d) gr. 5.260 di tessuto, dopo il trattamento descritto al n. 2 *c*, danno gr. 0.608 di seta $(P - P_1)$. Seta % = 11.56.

Donde risulta cha la composizione del tessuto è:

a) Umidità (U)	%	8.41
b) Cotone (f_1)	»	15.86
c) Lana (f_2)	»	42.76
d) Seta (f_3)	»	11.56
e) Apparecchio, colore, perdite (A)	»	21.41
		100.00

Volendo poi distribuire l'apparecchio e colore alle varie fibre e assegnar loro l'umidità relativa, si potranno applicare direttamente le formule generali (VI), dove x_1 rappresenterà il cotone, x_2 la lana e x_3 la seta per cento. Quest'ultima si può anche avere per differenza, sottraendo da 100 la somma delle altre due fibre apparecchiate ed umide.

Applicando le formule avremo:

$$x_1 = \frac{15.86 \times 91.59}{70.18} + \frac{8.41 \times 15.86 \times 8.11}{15.86 \times 8.11 + 42.76 \times 12.36 + 11.56 \times 9.29} = 22.11$$

$$x_2 = \frac{42.76 \times 91.59}{70.18} + \frac{8.41 \times 42.76 \times 12.36}{15.86 \times 8.11 + 42.76 \times 12.36 + 11.56 \times 9.29} = 61.62$$

$$x_3 = \frac{11.56 \times 91.59}{70.18} + \frac{8.41 \times 11.56 \times 9.29}{15.86 \times 8.11 + 42.76 \times 12.36 + 11.56 \times 9.29} = 16.27$$

5. Tessuto misto di cotone e seta artificiale a base di cellulosa, di nitrocellulosa o di viscosa (1).

a) Dosaggio della umidità: Come a pag. 740.

b) Dosaggio del cotone e della seta artificiale. Si procede come in 2 *c* avendo cura di prolungare l'immersione nel cloruro di zinco fino a un minuto e mezzo; il peso P' che si ottiene rappresenta la quantità di cotone contenuta nel pezzo di tessuto in esame e la differenza P-P' indica la quantità di seta artificiale contenuta nello stesso pezzo di tessuto.

c) Apparecchio, colore e perdite. Si hanno per differenza da $100 - (U + f_1 + f_2)$.

(1) La seta artificiale nei tessuti misti si determina generalmente per sfilacciamento.

Per la distribuzione dell'apparecchio, colore e umidità alle varie fibre si applicheranno le solite formule, come è stato fatto negli esempi precedenti, introducendo per la seta artificiale di nitrocellulosa e di viscosa il coefficiente di umidità normale 11 e per quella di cellulosa il coefficiente 9.50 (1).

6. Tessuto misto di lana e seta artificiale a base di cellulosa, di nitrocellulosa o di viscosa.

a) Dosaggio della umidità: Come a pag. 740.

b) Dosaggio della lana: Come in 1 *c*.

c) Dosaggio della seta artificiale: Come in 1 *b*.

d) Apparecchio, colore e perdite. Si hanno per differenza da $100 - (U + f_1 + f_2)$.

7. Tessuto misto di cotone, lana e seta artificiale a base di cellulosa, di nitrocellulosa o di viscosa.

a) Dosaggio della umidità : Come a pag. 740.

b) Dosaggio del cotone. Un pezzo di tessuto del peso (p) da 3 a 5 gr. si fa bollire per ¼ d'ora con 100 cm.^{3} di carbonato sodico. Si lava bene in acqua corrente. Si immerge in 100 cm.^{3} di soluzione di potassa bollenti in un bicchiere di vetro, si porta su b. m. bollente e vi si lascia per 20 minuti .Si lava bene con acqua corrente, poi si fa bollire per ¼ d'ora con 100 cm.^{3} di acqua distillata. Si immerge per un minuto e mezzo in 100 cm.^{3} di cloruro di zinco bollente; poi si lava con acqua leggermente acidulata, indi con acqua pura, alcool ed etere, si secca a 100°-105° e si pesa.

Si ha così un peso (c) che rappresenta il cotone contenuto nel peso (p) di tessuto impiegato e quindi il cotone percento (f_1) sarà:

$$f_1 = \frac{c \times 100}{p}$$

c) Dosaggio della lana: Come in 1 *c*.

d) Dosaggio della seta artificiale: Come in 2 *c*, avendo cura di prolungare l'immersione nel cloruro di zinco fino a un minuto e mezzo.

e) Apparecchio, colore e perdite. Si hanno per differenza da 100 $(U + f_1 + f_2 + f_3)$.

8. Tessuti misti contenenti seta naturale e seta artificiale a base di cellulosa, di nitrocellulosa o di viscosa.

Per determinare a parte la seta naturale e quella artificiale nei tessuti misti che le contengono ambedue, si trae profitto della proprietà che hanno la soluzione di potassa caustica al 10% e il liquido di Löwe, nelle condizioni di esperienza precedentemente accennate, di sciogliere la seta naturale e di lasciare indisciolta quella artificiale.

(1) V.: Dr. K. Süvern: Die Künstliche Seide, pag. 583, Berlino 1912; Hassack: Oesterreichische Chemiker Zeitung, 1900, pag. 268.

A. Tessuto misto di cotone, lana, seta naturale e seta artificiale di cellulosa, di nitrocellulosa o di viscosa.

a) Dosaggio della umidità: Come a pag. 740.

b) Dosaggio del cotone: Come in 7 *b*).

c) Dosaggio della lana: Come in 1 *c*.

d) Dosaggio della seta naturale. Col liquido di Löwe come in 2 *c* (nota 3 a pag. 755).

e) Dosaggio della seta artificiale. Si determinano contemporaneamente come in 2 *c* la seta naturale e quella artificiale, avendo cura di prolungare l'immersione nel cloruro di zinco almeno fino a un minuto e mezzo; nel caso di presenza di seta naturale fortemente caricata, e specialmente se tinta in nero, fino a 2 minuti; e nel caso di presenza di seta selvatica fino a 2-3 minuti. Sottraendo dalla quantità di seta naturale e artificiale determinate in questo modo, quella di seta naturale determinata col liquido di Löwe, si ottiene la quantità di seta artificiale presente nel pezzo di tessuto in esame.

f) Apparecchio, colore e perdite. Si hanno per differenza da $100 - (U + f_1 + f_2 + f_3 + f_4)$.

B. Nel caso di altri tipi di tessuti misti contenenti seta naturale e artificiale si procede in modo analogo, tenendo presente anche quanto è stato indicato ai numeri precedenti.

6. Determinazione quantitativa di una sola fibra in un tessuto. – Benchè sia molto utile determinare tutte le fibre che compongono un tessuto, pure in certi casi (per esempio, avendo a disposizione soltanto una piccola quantità di stoffa) si può limitare la determinazione ad una sola fibra, nei tessuti composti di due fibre; o a due fibre, nei tessuti composti di tre materie tessili. In questi casi bisogna determinare direttamente, oltre all'umidità, anche l'apparecchio e colore, dei quali poi si assegnano parti proporzionali a ciascuna delle fibre costituenti il campione in esame. I risultati non presentano la stessa precisione di quelli che si otterrebbero seguendo i metodi precedentemente descritti, ma in alcuni casi sono sufficienti.

L'umidità si determina come a pag. 740.

L'apparecchio e colore si determinano nel modo già descritto a pag. 745. Nei tessuti poco apparecchiati si può omettere però il trattamento con acido cloridrico al 3 per cento, limitandosi al trattamento con carbonato sodico all'1 per mille. Il trattamento con acido cloridrico devesi sempre omettere nei tessuti misti con seta.

Volendo praticare il metodo abbreviato si seguano inoltre le seguenti norme: nei tessuti di cotone e lana si determina di preferenza il cotone, come in 1-*b*), e si calcola la lana per differenza. Nei tessuti di cotone e seta o di lana e seta, si determina di preferenza la seta, nel

modo descritto in 2-*c*), e si calcola l'altra materia tessile per differenza. Nei tessuti di cotone, lana e seta naturale si determina di preferenza la seta (2-*c*) e il cotone (1-*b*) e si calcola la lana per differenza.

Anche avendo a disposizione un solo pezzo di tessuto (del peso di 5 gr. circa) si possono fare successivamente su di esso tutte le varie determinazioni cioè: 1° l'umidità, 2ª l'apparecchio e colore, 3° il cotone (se trattasi di cotone e lana), oppure la seta (se trattasi di cotone e seta o di lana e seta), oppure la seta e il cotone (nei tessuti di cotone, lana e seta).

ESEMPI:

I. Tessuto di cotone e lana.

a) gr. 4.500 di tessuto, seccati a 100°-105°, perdono gr. 0.460. Umidità % = 10.22.

b) Il tessuto rimasto dall'operazione precedente, dopo trattamento con carbonato sodico, ecc., perde gr. 0.212. Apparecchio e colore % = 4.71.

c) Il tessuto rimasto dal trattamento *b*), dopo il trattamento con potassa, lascia gr. 2.428 di cotone. Cotone % = 53.95.

d) La lana si ha per differenza 100 — (10.22 + 4.71 + 53.95) = 31.12.

Donde risulta che il tessuto è composto di:

a) Umidità (*U*)	%	10.22
b) Apparecchio e colore (*A*)	»	4.71
c) Cotone (f_1)	»	53.95
d) Lana (f_2)	»	31.12
		100.00

Ora applicando le solite formule (*V*), come negli esempi precedenti, si avrà:

$$x_1 = \frac{53.95 \times 89.78}{85.07} + \frac{10.22 \times 53.95 \times 8.11}{53.95 \times 8.11 + 31.12 \times 12.36} = 62.37$$

$$x_2 = \frac{31.12 \times 89.78}{85.07} + \frac{10.22 \times 31.12 \times 12.36}{53.95 \times 8.11 + 31.12 \times 12.36} = 37.63.$$

onde il tessuto analizzato contiene:

Cotone	%	62.37
Lana	»	37.63

II. Tessuto di cotone, lana e seta.

a) gr. 5.240 di tessuto, seccati a 100°-105°, perdono gr. 0.422. Umidità % = 8.05.

b) Il tessuto rimasto dall'operazione precedente, dopo trattamento con carbonato sodico, ecc., perde gr. 0.538. Apparecchio e colore % = 10.27.

c) Il tessuto rimasto dopo il trattamento precedente, immerso nel cloruro di zinco, perde gr. 0.600. Seta % = 11.45.

d) Il tessuto rimasto dal trattamento precedente, viene immerso in potassa, e lascia gr. 1.200 di cotone. Cotone % = 22.90.

e) La lana si ha per differenza 100 — (8.05 + 10.27 + 11.45 + 22.90) = 47.33.

Donde risulta che il tessuto è composto di:

a) Umidità (*U*)	%	8.05
b) Apparecchio e colore (*A*)	»	10.27
c) Seta (f_3)	»	11.45
d) Cotone (f_1)	»	22.90
e) Lana (f_2)	»	47.33
		100.00

Da questi valori, applicando le formule generali (VI), come nell'esempio del caso 4 (v. pag. 757, e chiamando x_1 la percen tuale del cotone, x_2 quella della lana e x_3 quella della seta, si ha:

$$x_1 = \frac{22.90 \times 91.95}{81.68} + \frac{8.05 \times 22.90 \times 8.11}{22.90 \times 8.11 + 47.33 \times 12.36 + 11.45 \times 9.29} = 27.48$$

$$x_2 = \frac{47.33 \times 91.95}{81.68} + \frac{8.05 \times 47.33 \times 12.36}{22.90 \times 8.11 + 47.33 \times 12.36 + 11.45 \times 9.29} = 58.65$$

$$x_3 = \frac{11.45 \times 91.95}{81.68} + \frac{8.05 \times 11.45 \times 9.29}{25.90 \times 8.11 + 47.33 \times 12.36 + 11.45 \times 9.29} = 13.87$$

Onde il tessuto analizzato contiene:

Cotone % = 27.48 Lana % = 58.65 Seta % = 13.87.

7. Ricerca della natura della tinta. – La ricerca della natura della tinta delle fibre può farsi secondo il metodo di A. G. Green (1). Questo metodo è basato:

a) Su saggi di estrazione del colore, dai quali si riconosce a quale gruppo esso appartiene secondo le sue proprietà tintorie (colori basici, acidi, salini o diretti o sostantivi, su mordente, a tino, ecc.).

Si tenga presente a questo proposito che in alcuni di questi saggi di estrazione su cotone, lino, lana, peli, crini, ecc., naturalmente colorati e greggi, viene asportata una quantità apprezzabile di sostanza colorante giallo-bruna; e che le sete greggie naturalmente colorate in giallo o in verde presentano comportamenti speciali se sottoposte ad alcuni di questi saggi, come pure se trattate con acidi concentrati (2).

b) Su saggi di riduzione (con idrosolfito sodico) e di riossidazione (all'aria o con persolfato potassico), dai quali si riconosce a qual gruppo il colore appartiene secondo la sua composizione chimica o secondo il suo cromoforo, come appare dal seguente schema:

La fibra viene decolorata dall'idrosolfito			Il colore della fibra non viene alterato dall'idrosolfito	La fibra non viene decolorata dall'idrosolfito, ma cambia il tono di tinta; il colore primitivo riappare all'aria o col persolfato.
Il colore riappare all'aria	Il colore non riappare all'aria, ma col persolfato	Il colore non riappare all'aria nè col persolfato		
Gruppi delle azine, ossazine, tiazine e degli indigoidi	Gruppo del trifenilmetano	Nitro-, nitroso-, ed azocolori	Gruppi del pirone, acridina, chinolina, tiazolo. Alcuni colori del gruppo dell'antracene.	Molti colori del gruppo dell'antracene.

(1) A. G. Green, H. Yeoman, J. R. Jones, F. G. C. Stephens, G. A. Haley, *Journal of the Soc. of Dyers and Colourists*, vol. XXI, 1905, pag. 236 e seg.; vol. XXIII, 1907, pag. 252 e seg., e A. G. Green, *The Analysis of Dyestuffs*, 1916, pag. 55 e seg.

(2) Vedi: A. Cappelli. Sul comportamento all'analisi tintoriale delle fibre animali e vegetali naturalmente colorate. *Ann. Labor. Chim. centrale Gabelle*, Vol. VII, pag. 213.

In alcuni casi un'ulteriore suddivisione dei gruppi viene effettuata in base ad altre reazioni (p. es. con acido solforico o cloridrico di forte concentrazione o con soda caustica).

Per le seguenti tinte: gialla e aranciata, rossa, porpora e violetta, azzurra, verde, bruna, nera e grigia, i rispettivi gruppi di coloranti sono distribuiti sotto forma di tabelle (V. a pag. 769 e seguenti). In certi casi la ricerca deve anche farsi nelle tabelle relative a colori di tinta analoga a quella del campione od in quelle relative a colori che mescolati possono formare la tinta del campione in esame.

Per ogni gruppo e sottogruppo sono solamente indicati alcuni fra i colori tipici che ad essi appartengono.

Stabilito il gruppo, se si vuole identificare anche il colore, lo si ricercherà fra quelli appartenenti al gruppo in questione e suscettibili di dare dei toni di tinta del tipo di quella del campione in esame, mediante reazioni caratteristiche (1).

Come conferma dei risultati ottenuti sarà bene di paragonare il tessuto in esame, per ciò che riguarda la nuance e le reazioni, con un campione tinto con le materie coloranti e nel modo risultanti dalle ricerche analitiche fatte.

Il metodo del Green comprende due serie di tabelle, una per i colori fissati su lana e l'altra per quelli fissati su cotone. La prima serie di tabelle, può servire anche per la ricerca dei colori fissati su seta; la seconda serie, anche per la ricerca dei colori fissati su le altre principali fibre vegetali; salvo in ambedue i casi piccole variazioni per alcuni gruppi di coloranti.

a) Ricerca dei colori fissati su lana.

Reattivi. – I reattivi necessari per la ricerca della natura della tinta su lana, sono i seguenti:

1. Acido acetico 5% (5 cm.^{3} di acido acetico glaciale e 95 cm.^{3} di acqua).

2. Ammoniaca 1% (1 cm.^{3} di ammoniaca p. sp. 0.884 in 100 cm.^{3} di acqua).

3. Ammoniaca idroalcoolica 1% (1 cm.^{3} di ammoniaca p. sp. 0.884, 50 cm.^{3} di alcool di 95° e 50 cm.^{3} di acqua).

4. Alcool diluito 1 : 1 (miscuglio a volumi uguali di alcool di 95° e di acqua).

5. Acido cloridrico dil. 1 : 10 (10 cm.^{3} di acido cloridrico p. sp. 1.152, e cioè al 30% circa, in 100 cm.^{3} di acqua).

6. Soluzione acquosa al 10% di idrato sodico.

7. Soluzione acquosa al 5% di acetato sodico cristallizzato.

(1) Vedi nota a pag. 701.

8. Soluzione acquosa satura a freddo di persolfato potassico, oppure soluzione acquosa all'1% di persolfato di ammonio (1).

9. Idrosolfito B: 50 grammi di idrosolfito N F conc., o di iraldite C extra, o di rongalite C, sciolti in 500 cm.^{3} di acqua, acidificando poi con 2 cm.^{3} di acido acetico.

10. Idrosolfito A X: si sciolgono 50 gr. di idrosolfito N F conc., o di rongalite C, in 150 cm.^{3} di acqua calda, si aggiunge alla soluzione calda a 80° o 90° C. gr. 0.25 di antrachinone precipitato (non sublimato) ridotto precedentemente sotto forma di pasta fina mediante un poco della soluzione stessa e si porta poi il tutto a 500 cm.^{3} con acqua fredda. Questo reattivo deve presentare sempre una reazione leggermente alcalina alla carta di tornasole; col tempo diviene acido.

Modo di operare. – Si deve innanzi tutto trattare il campione in esame con acqua fredda e successivamente con acqua bollente allo scopo di accertarsi che non contenga parte di colorante non fissato o sostanze apparecchianti, che, nel caso affermativo, si debbono asportare prima di iniziare la ricerca sistematica. È bene anche fare subito il seguente saggio preliminare per i mordenti metallici: Un piccolo pezzetto del campione si brucia alla fiamma; se rimangono delle ceneri se ne osserva il colore e il comportamento al calore: in presenza di mordente di alluminio le ceneri si presentano bianche e se scaldate diventano incandescenti; se si tratta di mordente di stagno si hanno ceneri bianche le quali, se scaldate, divengono incandescenti e giallognole; in presenza di mordente di cromo le ceneri sono di colore verdognolo; in presenza di mordente di ferro le ceneri sono di colore bruno-rossastro.

È bene però tenere presente che, in qualche caso, le ceneri non dipendono dal genere di tintura subito dal campione in esame: così, ad esempio, la presenza di cromo o di ferro può essere talvolta dovuta alla lana meccanica impiegata nella fabbricazione di un panno di lana; come pure la presenza di stagno nelle ceneri di un tessuto di seta può dipendere dalla carica da esso subita.

Si procede quindi all'esame del campione nel modo e nell'ordine indicati nelle tabelle a pag. 769 e seg., tenendo presente quanto segue:

1. Le reazioni si fanno in tubi da saggio o meglio in capsuline di porcellana, adoperando di solito pezzetti di tessuto di circa 2-3 centimetri quadrati e coprendoli col reattivo.

Se il tessuto in esame è composto da filati di colori e di natura diversi fra loro, ciascun tipo di essi si deve separare e esaminare a parte.

Nel caso di panni fortemente follati è consigliabile di separare da essi una certa quantità di fili di trama e di ordito e di effettuare su questi le varie ricerche.

(1) Se le soluzioni di persolfato sono alcaline, si debbono con cura neutralizzare con un acido diluito.

Eccetto che nel caso, in cui sia espressamente indicato di operare diversamente, ogni saggio successivo deve farsi sopra un nuovo pezzetto del campione in esame.

Per decidere se in seguito a un dato trattamento fu asportato molto colore, non ci si deve basare esclusivamente sulla colorazione assunta dal reattivo impiegato, ma è necessario di confrontare anche il tono di tinta del pezzetto di tessuto che ha subito il trattamento, con quello del campione originale.

2. Nei saggi con acido acetico o con ammoniaca diluiti si deve ripetere una seconda volta la estrazione sullo stesso pezzetto di tessuto, e ciò, sia allo scopo di completare la estrazione, sia perchè talvolta accade che, nella prima ebollizione con ammoniaca diluita, alcuni colori acidi tingono il cotone bianco, mentre nella seconda ebollizione scompare tale colorazione assunta dal cotone nel primo trattamento. Quando è prescritto di far bollire in presenza di cotone bianco, si adopera un piccolo pezzetto di cotone bianco mercerizzato (circa un terzo della grandezza del tessuto impiegato). Se il colore del tessuto in esame è poco intenso, si aumenta la quantità del campione in esame e si diminuisce quella del cotone.

Talvolta per rendere certi colori acidi più solidi alla luce si impiegano nella tintura dei sali di rame; in questi casi è bene, prima di precedere alla ricerca del colore, di asportare il rame dal campione in esame facendolo bollire con una soluzione di acido ossalico.

3. Nel saggio con acetato sodico il cotone rimane tinto dopo un minuto circa nel caso di colori salini e dopo due minuti circa nel caso di colori su mordente salini.

Per quanto riguarda i colori acidi e salini, si incontra talvolta una certa difficoltà nel decidere se la tintura fu effettuata cogli uni o cogli altri. Ciò per il fatto che alcuni colori salini, come ad esempio i colori solfonici, tingono molto poco il cotone bianco, anche se bolliti a lungo con ammoniaca all'1% o con acetato sodico al 5%, mentre alcuni rari colori acidi (come il rosso solido A e il rosso per lana B) tingono il cotone bianco nella prova di ebollizione con ammoniaca all'1%. Inoltre la facilità di asportazione dei colori acidi per mezzo dell'ammoniaca all'1% è molto variabile, e cioè, mentre molti di essi vengono facilmente e abbondantemente smontati, alcuni altri invece, quali ad esempio certi tipi di azzurri patentati, vengono smontati con difficoltà.

4. Per i saggi di riduzione si fa bollire con idrosolfito un pezzetto del campione in esame da un quarto di minuto a un minuto circa, poi lo si lava bene sotto un getto d'acqua, si spreme e si lascia sopra una carta bianca. La riossidazione all'aria suole avvenire quasi subito; talora avviene lentamente ed in questi casi la si può accelerare mediante esposizione ai vapori di ammoniaca. Se il colore non è riapparso dopo un'ora, si saggia con persolfato. A tale uopo si fa bollire il pezzetto

del campione decolorato con acqua e si aggiunge goccia a goccia il persolfato, evitandone un eccesso. Il colore riappare talvolta colla intensità primitiva, talvolta più debole a causa della minore o maggiore solubilità dei leucoderivati; nel caso della safranina e dei suoi derivati azoici riappare in violetto per la combinazione della leucosafranina colla formaldeide del reattivo.

5. Il saggio per i coloranti indigoidi si fa nel seguente modo: Un pezzetto del campione si fa bollire per uno o due minuti con anilina distillata di recente; se il liquido rimane colorato, lo si fa evaporare con cura fino a secchezza. Il residuo secco che così si ottiene, dopo scacciata tutta l'anilina, si scalda con cura ad una piccola fiamma: la presenza di un colorante indigoide viene indicata dalla produzione di vapori colorati. Per distinguere fra loro i coloranti della classe degli indigoidi, come per esempio l'indaco e l'azzurro ciba, Holden (1) raccomanda di basarsi sul colore dell'estratto cloroformico.

6. Come saggio di conferma per i colori del trifenilmetano si tenga presente che molti di questi colori divengono giallo-pallidi o bruno-giallognoli trattando la fibra con acido solforico concentrato.

7. Per la ricerca dei principali mordenti si può seguire il metodo seguente: Si incenerisce in capsula di platino un pezzo del campione del peso di circa dieci grammi e si disgregano poi le ceneri con circa cinque volte il loro peso di carbonato sodico-potassico secco e con una piccola quantità di nitrato potassico.

Una colorazione gialla della massa fusa indica presenza di cromo. La massa fusa si riprende nella capsula di platino con acqua e si aggiunge a poco per volta acido acetico fino a reazione acida. Sopra una piccola porzione della soluzione acetica si potrà confermare la presenza del cromo con acetato di piombo. La soluzione acetica e la parte della massa rimasta eventualmente indisciolta si trasportano in capsula di porcellana; si concentra a fiamma diretta fino a piccolo volume e quindi si porta a secchezza a b. m. Il residuo si riprende con la quantità necessaria di acido cloridrico, si concentra e si porta a secchezza la soluzione cloridrica nel modo suddetto. Il residuo si scalda per qualche tempo in stufa ad aria a 110°, si riprende poi con acqua e acido cloridrico e si filtra. Nel filtrato si ricercano lo stagno e il rame con acido solfidrico.

Separati per filtrazione i solfuri che possono essersi formati, si fa bollire il liquido filtrato per scacciare l'acido solfidrico, si ossida con poche goccie di acido nitrico concentrato e quindi si tratta con cloruro ammonico e ammoniaca scaldando alla ebollizione. Si filtra, si lava con cura il precipitato con acqua calda e quindi lo si discioglie in acido

(1) *Journal of the Soc. of. Dyers and Colourists*, 1900, pag. 47.

nitrico diluito. Alla soluzione nitrica si aggiunge un eccesso di idrato sodico, si fa bollire per alcuni minuti e dopo raffreddamento si filtra. Rimarranno sul filtro gli idrati di ferro e di cromo, se presenti, e nel filtrato si avrà l'alluminio sotto forma di alluminato sodico. Aggiungendo al liquido filtrato del cloruro ammonico e scaldando fino alla ebollizione, se il campione in esame fu tinto su mordente di alluminio, si otterrà un precipitato abbondante di idrato di alluminio sotto forma di fiocchetti bianchi gelatinosi.

A proposito della ricerca dei mordenti è opportuno tener presente quanto segue:

a) Il colore delle ceneri del campione in esame e il loro aspetto possono talvolta essere elementi importanti nel decidere se si tratta di prodotto tinto su mordente. Si avranno ceneri di colore bianco nel caso di mordenzatura con sali di alluminio o di stagno, di colore verdognolo se la tintura fu ottenuta su mordente di cromo, di colore bruno-rossastro se la mordenzatura fu eseguita con sali di ferro; e in ogni caso, se si tratta di prodotto tinto su mordente, le ceneri presenteranno un aspetto pesante.

b) Nel caso di prodotti nella fabbricazione dei quali fu impiegata lana meccanica si potranno ottenere ceneri variamente colorate in dipendenza dei mordenti usati nella tintura delle materie prime da cui fu ottenuta la lana meccanica.

c) Nella lana sono naturalmente presenti piccole quantità di ferro e di alluminio, e quindi analizzando accuratamente, nel modo suddetto, le ceneri di un campione di lana si ritroveranno tali piccole quantità di ferro e di alluminio. I prodotti di lana tinti su mordente di ferro e di alluminio danno però, in confronto di quelli di lana non tinta in tal modo, ceneri più abbondanti, più pesanti, di colore bruno-rossastro nel caso di mordenzatura con sali di ferro, e i precipitati dei relativi idrati sono ben netti e abbondanti.

d) Nel caso di prodotti mordenzati mediante impiego di sali di stagno può succedere che in seguito alla disgregazione delle ceneri, la capsula di platino rimanga un poco intaccata. Per ovviare a questo inconveniente si potrà, volendo, seguire il metodo qui sotto indicato in nota (1), il quale però richiede un grammo circa di ceneri e molto tempo.

e) Nella tintura di alcuni prodotti di lana vengono talvolta impiegate quantità di sali di rame molto piccole e in questi casi la identificazione del rame nelle ceneri potrà presentare una certa difficoltà.

---

(1) Nel caso di prodotti tinti, per la mordenzatura dei quali si sospetta che siano stati impiegati sali di stagno, si potrà procedere nel modo seguente: Si inceneriscono gr. 40 circa del prodotto in esame, si raccolgono le ceneri in matraccino conico, si stemperano con acqua, si aggiunge polvere di zinco in volume uguale alla metà di quello delle ceneri e alcune goccie di acido solforico diluito. Si agita e si scalda a b. m., aggiungendo ogni tanto qualche goccia di acido solforico e agitando fino a che tutto lo zinco si sia disciolto. In queste condizioni lo stagno passa allo stato metallico. Si filtra, si lava la parte indisciolta su filtro con acqua calda, conservando il liquido filtrato compresa l'acqua di lavaggio (a). La parte indisciolta, si raccoglie in tubo da saggio e si tratta con acido cloridrico concentrato, e dopo cessata ogni reazione, si decanta il liquido, si filtra se necessario e il residuo si lava accuratamente su filtro dapprima con acqua acidulata con acido cloridrico e poi con acqua distillata. Si conservano la soluzione cloridrica unitamente alle acque di lavatura (b). Il residuo del trattamento con acido cloridrico concentrato, se presente in quantità apprezzabile, si porta in capsula di platino, si secca a b. m. e poi si disgrega con carbonato sodico-potassico. La massa disgregata si riprende con acqua e acido acetico diluito, si porta a secchezza a b. m. e si riprende con acido cloridrico diluito. Si riunisce quest'ultima soluzione cloridrica ai liquidi (a) e (b), si porta a secchezza a b. m. in capsula di porcellana e il residuo si mantiene per qualche tempo a 110.° C. Si riprende poscia il residuo con acido cloridrico diluito e si procede nel modo sopra indicato per la ricerca dello stagno e degli altri mordenti, specialmente dell'alluminio, i cui sali vengono anche talvolta unitamente a quelli di stagno impiegati per la tintura di prodotti di lana.

f) Solamente l'analisi delle ceneri può in certi casi rendere ragione se il colore di un dato campione in esame è naturale o artificiale e in questo ultimo caso essa può indicare anche in qual modo fu ottenuta la tintura. Questo si verifica, ad esempio, nel caso di peli tinti a base di solfuro di piombo o di bismuto.

8. La ricerca dei coloranti che costituiscono le miscele impiegate per ottenere un dato tipo di tinta è di solito un problema complesso che varia da un caso all'altro e che può risolvere solamente chi possiede una conoscenza molto esatta del metodo analitico e dei vari procedimenti di tintura.

Per queste ricerche è bene tener presente quanto segue:

a) Se una miscela è costituita da due o più di due coloranti appartenenti allo stesso gruppo chimico e tintoriale, essa si comporterà come un colore unico. In ogni modo si potranno in certi casi notare, per ciò che riguarda la solubilità e la resistenza maggiore o minore dei singoli componenti all'azione dei reattivi, delle differenze di comportamento tali da poterli caratterizzare. Così un verde formato da un giallo azoico acido e da un azzurro azoico acido potrà essere riconosciuto mediante il saggio con idrosolfito. L'azzurro sarà di solito ridotto per primo e la nuance passerà dal verde al giallo, per poi scolorarsi completamente. Il colore primitivo, trattandosi di due sostanze coloranti azoiche, non ricomparirà nè all'aria nè col persolfato. Inoltre nel trattamento con ammoniaca, il giallo verrà, generalmente, asportato per primo e potrà essere fissato su lana bianca e su questa identificato.

b) Le miscele di colori appartenenti a gruppi diversi saranno in generale più facili a scoprirsi. Per esempio, un azzurro marino ottenuto con un azzurro patentato ed un arancio azoico, darà, se ridotto con idrosolfito, un azzurro vivo prima di decolorarsi. Per ossidazione successiva con persolfato riapparirà la nuance dell'azzurro patentato.

c) Se si sarà impiegata nella tintura una miscela di coloranti del gruppo delle azine, ossazine, tiazine e del trifenilmetano, i tre primi, dopo il saggio di riduzione, riappariranno per semplice esposizione all'aria; l'ultimo solamente quando l'ossidazione venga effettuata con persolfato.

d) In certi casi si potrà ottenere la separazione totale o parziale dei coloranti che costituiscono una miscela per mezzo di estrazione frazionata con alcool o con acido acetico diluito. Una volta separati in tal modo i singoli colori, si potranno fissare ciascuno su lana bianca o su seta e su queste identificare. Prima di fare questo trasporto del colore su lana o su seta, si deve scacciare l'alcool mediante ebollizione o neutralizzare l'acido acetico.

e) In alcuni casi i coloranti costituenti una data miscela possono venire separati mediante adatti solventi. Così, ad esempio, una miscela

di un colore su mordente fissato mediante cromo e di un colorante acido ordinario, si può identificare estraendo in apparecchio adatto con piridina, la quale asporta il colore acido, e non quello su mordente, che rimane quasi integralmente fissato sulla fibra e può quindi venire identificato. Si distilla la piridina e il colore acido che rimane nel residuo si fissa su lana e si identifica poi mediante impiego della tabella rispettiva.

f) Per separare l'indaco e gli altri colori a tino dai coloranti su mordente e da quelli acidi si può operare come segue: Si mette in un estrattore del tipo di quello indicato a pag. 784 per la determinazione quantitativa dell'indaco sulle fibre; un pezzetto del campione in esame precedentemente seccato in stufa, lo si ricuopre con uno strato di lana e si fa in modo che il bulbo di un termometro si trovi in contatto del campione da estrarre. L'estrazione si fa con un miscuglio di 100 parti di cresolo commerciale al 97-98% e di 30 parti di «solvent nafta» (xilolo greggio) avente un punto di ebollizione fra 125° e 140°; oppure con un miscuglio di 75 parti di cresolo con 25 parti di benzina pesante di petrolio con punto di ebollizione fra 155° e 170°. In questo modo la temperatura del liquido estrattivo a contatto del campione in esame si aggirerà intorno ai 100°-105° e non dovrà superare i 110°. Vengono così estratti i colori a tino, mentre la maggior parte dei colori acidi e su mordente rimangono sulla fibra e vi possono essere poi identificati.

g) Per separare i colori a campeggio dai coloranti acidi, su mordente o a tino, si fa bollire con acido cloridrico diluito che asporta di solito solamente il campeggio dando un estratto cremisi.

Il legno rosso e gli altri legni da tinta si comportano di solito in modo simile al campeggio. Anche i rossi di alizarina acidi vengono estratti.

h) Nel caso di «neri a tino» (miscele di indaco e campeggio) si potrà asportare il solo indaco estraendo col suddetto miscuglio a base di cresolo o colla piridina; oppure il solo campeggio facendo bollire con acido cloridrico diluito.

i) Se oltre all'indaco e campeggio, vi è anche presenza di un colore nero acido, si asporta dapprima il campeggio con acido cloridrico diluito, poi dal campione privato del campeggio si asporta l'indaco col miscuglio suddetto a base di cresolo e in questo modo rimarrà sulla fibra il solo colore acido.

TABELLE

per il riconoscimento dei colori organici sulla lana.

Si fa bollire a due riprese

Cede molto colore; **Colorante basico.** Si fa bollire con idrosolfito A X o B (1).					Cede poco o punto colore: **Colori acidi, a tino, su mo** conservi l'estratto ammoniacale). Cede molto colore, ma il cotone rimane bianco: **(rante acido.** Si fa bollire con idrosolfito AX o B (				
Si decolora poco o punto. Si tratta la fibra con acido solforico concentrato freddo				Si decolora. Il colore non riappare nè all'aria, nè col persolfato: *Azocolori*	Non si decolora: *Gruppi della chinolina e del pirone*	Si decolora. Il colore non riappare all'aria col persolfato: *Azocolori* o *Nitrocolori*. Si giunge un eccesso di acido cloridrico c all'estratto ammoniacale			
Soluzione verde fluorescente: *Gruppo dell'acridina*	Soluzione incolora: *Gruppo della chetonimide e del tiazolo.* Si fa bollire con acido cloridrico dil. (1:10)					Nessun cambiamento	La soluzione si decolora o diviene gialla pallidissima	La soluzione diviene rossa o rosso-aranciata	L soluz divi viole o ros viole
	Fibra e soluzione incolore	Fibra e soluzione gialle chiare	Fibra e soluzione aranciate						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fosfina, benzoflavina, reonina, giallo e arancio di acridina, fosfina brevettata, corifosfina, flavofosfina, aurofosfina, fosfina diamante, fosfina brillante, ecc.	Auramina	Tioflavina T, giallo di metilene H, giallo rodulina	Aranciato rodulina N	Crisoidina, aranciato al tannino, giallo janus, azofosfina, fosfina nuova, ecc.	Giallo chinolina, uranina, arancio d'eosina, giallo chinaldina, ecc. Anche curcuma.	Arancio G, 2 G, G T, R, ecc. Arancio croceina, tartrazina, flavazina, giallo idrazina, giallo e arancio luce solido, arancio acido solido R H, giallo per lana solido, arancio solido per lana, giallo solido guinea, giallo xilene e giallo luce, tartrafenina, giallo kitone, giallo supramina, ecc.	Giallo naftolo S, giallo Martius, giallo naftilamina, giallo naftalene, citronina A, ecc.	Giallo solido, giallo indiano, azoflavina, curcumina, arancio II, giallo brillante S, giallo luce palatino, giallo solido per lana, giallo acido azoico, giallo azoico, ecc.	Giallo metanile, arancio IV, giallo vittoria, arancio M N, M N O, N, ecc.

(1) La riduzione con idrosolfito B riesce in ogni caso meglio che impiegando l'idrosolfito AX. – Colonna 1: L'es più bruna per ebollizione con ammoniaca diluita o con acetato sodico. – Col. 8: I nitrocolori si distinguono dagli azo posto nitroamidico). – Col. 11: L'erba guada su alluminio è in parte asportata dall'acido acetico, dando un es lizione con acetato sodico tingono leggermente il cotone. – Col. 17: Il giallo e l'arancio solfonici danno su cotone sola con grande difficoltà.

...nciati su lana.

...uto con acido acetico al 5 %

...lini Si fa bollire a due riprese per un minuto con ammoniaca all'1% in presenza di cotone bianco mercerizzato.(Si

Cede poco o punto colore: **Colori a tino, su mordente o salini.** Si fa bollire con idrosolfito AX o B (1)

...on si decolora o cambia soltanto leggermente di tono. Si ricerchi il mordente		Si decolora. Il colore torna all'aria e più rapidamente per ossidazione con persolfato. Bollire per 2 minuti con acetato sodico al 5% in presenza di cotone bianco		Si decolora. Il colore non torna all'aria, nè con persolfato: *Gruppo azoico.* Ricerca del mordente (cromo)			Il colore passa al giallo bruno o al bruno. *Gruppo della alizarina.* Presenza di mordente.
...resenza di ...ordente: *...Gruppo ...l flavone ... e del ...hetone*	Assenza di mordente: *Colori salini del tiazolo.* Si conferma facendo bollire con acetato sodico al 5% in presenza di cotone bianco. Il cotone rimane tinto	Il cotone rimane bianco: *Colori a tino indigoidi* Confermare mediante estrazione con anilina e sublimazione	Il cotone rimane tinto: *Colori salini del gruppo dello stilbene*	Presenza del mordente. Bollire per 2 minuti con acetato sodico al 5% in presenza di cotone bianco. Il cotone rimane bianco: *Colori su mordente acidi*	Il cotone rimane tinto: *Colori su mordente salini*	Assenza del mordente: *Colori salini azoici.* Confermare bollendo con acetato sodico al 5% in presenza di cotone bianco. Il cotone rimarrà tinto	
11	12	13	14	15	16	17	18
...uscetto, corteccia di quercitrone, erba guada, flavina, giallo di alizarina A e C, galloflavina, ecc.	Tioflavina S, giallo solido diamina B, F F, M, solfina, primulina, giallo cloramina, giallo puro brillante, giallo solido clorazolo, giallo tiazolo, giallo clayton, clorofenina, giallo puro diamile H S, giallo puro naftamina G, giallo solido difenile, giallo solido tiazolo, giallo columbia, giallo ossidiamile, giallo ossidiamina, giallo mimosa, ecc.	Giallo arancio eliudone, giallo e arancio ciba, giallo indaco ciba 3 G, giallo e arancio tioindaco, ecc.	Curcumina S, giallo mikado, giallo e arancio oro, giallo diretto, giallo stilbene, giallo solido diamina A, AR, arancio diamina D, giallo diretto diamile S, arancio cloramina, giallo naftamina, crisoina difenile, citronina difenile, giallo sole, giallo polare, giallo polifenolo, ecc.	Giallo alizarina acido, giallo eriocromo, fosfina eriocromo, giallo alizarina G, 2 G, 3 G, R, flavazolo, flavina diamante, giallo antracene, giallo alizadina, giallo solido cromo, giallo su mordente solido, giallo salicina D, giallo diamante, giallo cromo, arancio cromo, ecc.	Arancio autocromo, giallo mercerol 2 R, arancio mercerol 2 R, arancio salicina G, giallo salicina G, giallo metacromo, ecc.	Crisofenina, crisamina, giallo solido diamina 3 G, giallo diamina N, giallo e arancio solido benzo, arancio congo, giallo cotone, giallo carbazolo, arancio plutto, giallo cresotina, arancio piramina, giallo e arancio toluilene, arancio T A, giallo di Hesse, arancio diamile, giallo tiazolo G, giallo e arancio solfonico, ecc.	Rosso di alizarina S, ecc., su stagno, arancio di alizarina S W su cromo, alluminio, stagno

...o dei colori di acridina presenta una fluorescenza verde più o meno pronunziata. – Col. 6: La curcuma diviene molto ...l fatto che nel trattamento con idrosolfito, prima di decolorarsi presentano una colorazione arancio-rossastra (com...oro; se su cromo o su stagno non viene asportata. – Col. 15 I gialli di alizarina R e RW nel trattamento all'ebol...eggera tinta dopo ebollizione per 2 minuti con acetato sodico. Gli aranci toluilene vengono ridotti dall'idrosolfito

Cede molto colore: **Coloranti basici o legni rossi solubili**. Si fa bollire due volte per un minuto con alcool diluito (1 : 1)						Cede poco o punto colore: **Colori acidi, a tino, su mordent** zato. (Si conservi l'estratto ammoniacale).					
Cede molto colore: **Colorante basico**. Si fa bollire con idrosolfito AX					Nessun cambiamento. Presenza di *Al* o *Cr* nelle ceneri. Per ebolliz. con ammoniaca dil. il colore volge all'azzurro: *Legni rossi solubili*	Cede molto colore, ma il cotone resta bianco: **Coloran acido**. Si fa bollire con idrosolfito AX					
Nessun cambiamento: *Gruppo del pirone*	Si decolora. Il colore ritorna all'aria. Trattare un altro pezzetto del campione con acido solforico conc. freddo		Si decolora. Il colore non ritorna all'aria ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*	Si decolora. Il colore non riappare nè all'aria nè col persolfato: *Azocolori*		Il colore non cambia: *Gruppo del pirone*. Acidificando l'estratto ammoniacale la fluorescenza permane	Si decolora. Il colore ritorna all'aria: *Gruppo della azina*	Si decolora. Il colore non torna all'aria ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*.	Si decolora. Il colore non riappare nè all'aria nè col persolfato: *Azocolori*. Si fa bollire con bicromato potassico diluito:		Il colo passa al gial vivo, che p all'ari ritorn del colore rigina lenta ment *Grupp dell'a trach none*
	Fibra e soluzione verdi: *Gruppo della azina*	Fibra e soluzione violette							Il colore non cambia	Il colore passa al marrone scuro o al violetto azzurro	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Rodamine, irisamina, anisolina, rosazcina, rosa rodulina, ecc.	Safranina, scarlatto d'indulina, rosso rodulina, rosso diazina, rosso rodulina brillante, violetto rodulina, brillante R, safranina brillante, ecc.	Oricello, cudbear.	Magenta, fucsina, magenta diamante, cerise, ecc.	Rosso janus.	Legno del Brasile, di Lima, peachwood (caesalpina echinata), legno di sapan, ecc.	Una eosina acida o rodamina acida, ad esempio: Eosina acida solida, floxina acida solida, rodamina acida, rosamina acida, rosso xilene, rosso chetone brillante, solfo-rosazcina, ecc.	Rosindulina, azocarmino.	Magenta acida, fucsina acida, rosso acido solido A	Scarlatto palatino, ponceau xilidina, scarlatto vittoria, lanafucsina, rosso sorbino, rosso acido Biebrich, scarlatto cristalli, rosso solido, scarlatto crocina, scarlatto Biebrich, rossi per lana e per panno, scarlatto per lana, rosso acetile, rosso naftol-amido, eriocarmino, eriorubina, rosso acido azoico, rosso solido Guinea, cocciniglia acida solida, ecc.	Cromotropo, azofucsina	Rosso rubino di alizarina

Col. 2: Lo scarlatto di indulina dà con acido solforico conc. un colore rosso-chiaro che passa al verde per aggiu (derivato metilenico), che ritorna rosso per ebollizione con ammoniaca. – Col. 9: Il rosso acido solido A, per quanto metano, come si verifica anche per il violetto acido solido della tabella LVI. – Col. 10: Il rosso solido A e il rosso in sottogruppi in base al comportamento della fibra con acido solforico conc., ottenendosi così varie colorazioni di con idrosolfito il colore passa al giallo pallido; questo colore permane all'aria, mentre passa al violetto pallido – Col. 18: Molti colori rossi su mordente azoici, che vengono ad essere compresi in questo gruppo, presentano col rosso di alizarina acido *G*, col granato di alizarina acido *R*, col rosso cromo omega B e col rosso diamante G

nuinuto con acido acetico al 5%

ini. Si fa bollire a due riprese per un minuto con ammoniaca diluita 1% in presenza di cotone bianco merceriz-

ede in parte il colore; il colore della fibra volge al bluastro. Si fa bollire con idrosolfito AX		Cede poco o punto colore: **Colori a tino, su mordente, o salini.** Si fa bollire con idrosolfito AX						
Il colore n cambia: *Gruppo el pirone.* L'estratto ammoniacale è fluorescente, idificando la fluorescenza compare	Il colore passa al giallo. Il colore primitivo non ritorna all'aria. Stagno nelle ceneri	Il colore non cambia Presenza di alluminio nelle ceneri	Si decolora. Il colore ritorna all'aria: *Colori a tino indigoidi.* Confermare mediante estrazione con anilina e sublimazione	Si decolora. Il colore non ritorna all'aria, ma col persolfato. Presenza di mordente. (Al o Cr)	Si decolora. Il colore non ritorna nè all'aria, nè col persolfato: *Azocolori.* Ricercare il mordente (Cromo)			Il colore passa lentamente all'arancio o al bruno-aranciato. Il colore primitivo ritorna col persolfato Presenza di mordente: *Gruppo della alizarina*
					Presenza di mordente. Bollire per 2 o 3 minuti con acetato sodico al 5% in presenza di cotone bianco.		Assenza di mordente: *Colore salino.* Confermare mediante ebollizione con acetato sodico in presenza di cotone bianco	
					Il cotone rimane bianco: *Colore su mordente acido*	Il cotone si tinge: *Colore su mordente salino*		
13	14	15	16	17	18	19	20	21
Eosina, scarlatto di eosina, floxina, eritrosina, rosa bengala, ecc.	Scarlatto di cocciniglia	Cremisi di cocciniglia	Rosso, scarlatto, scarlatto solido e rosa elindone, rosso e scarlatto ciba, rosso tioindaco, scarlatto tioindaco, rosso per tino, ecc.	Legni rossi insolubili ad esempio: barwood (legno sandalo africano), camwood (legno corallo duro)	Rosso cromo antracene, rosso alizarina acido, rosso e bordeaux eriocromo, rossi-granato eriocromo e ossicromo, rosso diamante, rosso cromo palatino, rosso cromo omega, ecc.	Rosso antracene, rosso antracene acido, rosso autocromo, rosso salicina, rosso solido cromo, ecc.	Rossi, scarlatti e scarlatti solidi: diamina, benzo, dianile, clorazolo, naftamina, ecc.; erica, geranina, benzoporporina, rosso polare, ecc.	Rosso di alizarina W, I W S, S, S B, P S, ecc.

pochissima acqua. La safranina dopo riduzione e ossidazione non ritorna del colore primitivo ma bensì di colore violetto derivato del pirone, viene a cadere in questa divisione; esso viene ridotto più lentamente dei colori del trifenil-a B tingono il cotone alla ebollizione con ammoniaca diluita. Il gruppo dei colori azoici acidi può essere suddiviso sso, violetto, azzurro o verde). – Col. 12: Il rosso-geranio di alizarina presenta un comportamento eccezionale e cioè ollizione con persolfato. – Col. 16: Molti colori rossi per tino presentano una fluorescenza gialla in soluzione cloroformica. ndissima difficoltà ad essere ridotti, se sono fissati su lana. Ciò si verifica in modo speciale col rosso eriocromo B,

TABELLA LXVI. **Coloranti porpo**

Si fa bollire a due riprese p

Cede molto colore: **Colore basico e legni rossi solubili**. Bollire a 2 riprese per un minuto con alcool dil. 1 : 1			Cede poco o punto colore: **Colore acido, a tino, su mordente**					
			Cede molto colore, ma il cotone rimane bianco: **Colore acido**. Bollire con					
Cede moto colore. **Colore basico**. Bollire con idrosolfito A X		Il colore non cambia. *Al* o *Cr* nelle ceneri. Per ebollizione con ammoniaca diluita il colore volge molto più all'azzurro	Si decolora. Il colore ritorna all'aria: *Gruppo della azina, ossazina, tiazina*	Si decolora. Il colore ritorna all'aria ma col persolfato: *Gruppi del trifenilmetano e del pirone*. Bollire per un minuto con acetato sodico al 5%				Si decolora. Il colore non torna nè all'ari nè col persolfato *Azocolori*
Si decolora. Il colore ritorna all'aria: *Gruppo dell'azina, ossazina, tiazina*	Si decolora. Il colore non ritorna all'aria ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*			Cede molto colore, ma la soluzione rimane incolora. Trattare un pezzetto del campione originale con acido solforico conc. a freddo		Cede poco colore. Umettare un pezzetto del campione originale con acido cloridrico conc.		
				Il colore della fibra passa al giallo e poi all'aranciato	La fibra diviene bruno-rossastra	Nessun cambiamento	La fibra diviene giallo-sporca	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Violetto neutro, violetto rodulina, eliotropio rodulina, rosolano, violetto metilene, eliotropio metilene, eliotropio al tannino, violetto iride, ecc.	Violetto metile, violetto etile, violetto cristallo, violetto benzile, violetto brillante, ecc.	Legni rossi solubili e cioè: legno del Brasile, legno di Lima, legno di sapan, peach-wood (caesalpinia echinata), ecc.	Azzurro solido R, induline rossiccie, ecc.	Certi violetti acidi rossicci, ad esempio: violetto acido 4 R S e 5 R S, violetto rosso 4 R S, ecc.	Azzurri solubili rossicci.	Colori del pirone, ad esempio: Violetti acidi solidi, violamine, violetto acido 4 R, ecc.	Violetti acidi, violetto alcalino, violetto guinea, violetto formile, violetto chetone, ecc.	Violetto lanacile, violetto acido azoico, indovioletto, solfonvioletto, violetto vittoria, porpora solido crio, violetto per lana.

Col. 1: Il violetto solido cresile 2 B ritorna all'aria azzurro-verdastro invece di violetto; il suo estratto ace
I coloranti del pirone vengono ridotti più lentamente di quelli del trifenilmetano. La violamina 3 B si trova nella
colori a tino indigoidi ritornano all'aria solo lentamente e di solito attraverso il verde (eccettuato l'eliotropio ciba).
non rimane smontata in modo molto apprezzabile.

ioletti su lana.

inuto con acido acetico al 5%.

). Bollire a due rprese per un minuto con ammoniaca idroalcoolica (1: 100) in presenza di cotone bianco:

o A X	Cede poco o punto colore: **Colore a tino, su mordente o salino.** Bollire con idrosolfito A X							
colore viene iallo-ancio; col solfato passa bruno-oletto: *ruppo l'antra-inone*	Il colore non cambia: *Gruppo del pirone.* Presenza di mordente di cromo	Si decolora. Il colore ritorna all'aria. Ricerca del mordente		Si decolora. Il colore non torna all'aria. ma col persolfato: *Gruppo del trifenil-metano.* Presenza di mordente di cromo	Si decolora. Il colore non torna nè all'aria, nè col persolfato: *Azocolori.* Ricerca del mordente (*Cr*)		Il colore passa al bruno-arancio o al bruno: *Gruppo della alizarina.* Presenza di mordente. Bollire un pezzetto del campione originale con acido cloridrico dil. (1 : 10)	
		Presenza di mordente: *Gruppo dell'azina, ossazina, tiazina*	Assenza di mordente: *Colori a tino indigoidi.* Confermare mediante estrazione con anilina e sublimazione		Presenza di mordente: *Colore su mordente, acido*	Assenza di mordente *Colore salino.* Confermare bollendo con acetato sodico in presenza di cotone bianco (Il cotone si tingerà)	Fibra e soluzione aranciate	Fibra e soluzione bruno-rosse a bruno-violette
10	11	12	13	14	15	16	17	18
Violetto antrachinone, violetto diretto alizarina, violetto cianolo di alizarina, alizarinirisolo, azzurro acido di alizarina Erweco	Gallcina	Gallocianina, pruno, azzurro celestino, corcina, ecc.	Violetto elindone, violetto ciba, eliotropio ciba, violetto tioindaco, ecc.	Violetto cromogeno, violetto metacromo, violetto al cromo	Violetto di alizarina acido, violetto cromo acido, violetto eriocromo, violetto cromo palatino, violetto ossicromo	Violetti: diamina, benzo, dianile, colombia, clorazolo, naftamina, clorantina, ecc.	Rosso di alizarina S, ecc. su ferro	Bordeaux di alizarina, rosso vino « chiaretto » di alizarina, marrone di alizarina

enta una fluorescenza rossa. Il violetto rodulina brillante R è una rodamina e si trova nella tabella I,V. – Col. 7: – Col. 8: Il violetto acido 7 B se umettato con acido cloridrico conc. passa al verde brillante. — Col. 13: I 14: Il violetto al cromo (vecchio) dà estratti coloranti con acido acetico dil. e con ammoniaca dil., ma la fibra

Si fa bollire a due riprese per

Cede molto colore: **Colori basici o campeggio**. Bollire a due riprese per un minuto con alcool dil. 1 : 1				Cede poco o punto colore: **Colori acidi, a tino, su mordente e salini**. Bol								
Cede molto colore: **Colori basici**. Bollire con idrosolfito AX			Il colore non cambia. Presenza di *Al* o *Cr* nelle ceneri. Umettando il campione con acido cloridrico, l'azzurro passa al rosso-mattone	Cede molto colore, ma il cotone rimane bianco. **Colori acidi**. Bollire idrosolfito AX								
Si decolora; il colore ritorna all'aria: *Gruppi della azina ossazina, tiazina.*	Si decolora; il colore non torna all'aria, ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*	Si decolora. All'aria riappare un colore violetto: *Colore azoico derivato dalla safranina*		Si decolora. Il colore ritorna all'aria: *Gruppi dell'azina, ossazina, tiazina, e dell'indaco.* Anche *azzurro di Prussia.*			Si decolora. Il colore non ritorna all'aria, ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*			Si decolora. Il colore non torna all'aria nè col persolfato: *Azocolori*	La fibra non si colora, ma c bia di colo *Gruppo dell' trachinone.* colore della bra ridotta	
				L'estratto ammoniacale è azzurro. Per aggiunta di soda caustica		L'estratto ammoniacale è incoloro. Presenza di ferro nelle ceneri	L'estratto ammoniacale è azzurro. Trattare il campione originale con ac. solforico conc. freddo		L'estratto ammoniacale è incoloro, ma diviene azzurro acidificando			
				diviene subito giallo	diviene violetto scaldando		Fibra e soluzione bruno-rosse o bruno-aranciate	Fibra e soluzione incolore o giallo pallide			rosso violetto; ritorna col persolfato	gia vi a br aran rito co pers fat
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1
Azzurro metilene, azzurro nilo, azzurro capri, azzurro cresile, azzurro di Meldola, azzurro metilene nuovo, azzurro difene, ecc.	Azzurro notte, azzurro vittoria, setocianina, setoglaucina, azzurro turchese, ecc.	Azzurro janus, azzurro diazina, azzurro indoina, azzurro scuro janus, naftindone, ecc.	Azzurro campeggio	Estratto d'indaco, carminio d'indaco	Tiocarminio, azzurro solido, indulina, cianina acida, azzurro fluorescente, azzurro lazulina, ecc.	Azzurro di Prussia	Azzurro per lana, cianolo FF, azzurro intensivo, ecc.	Azzurro patentato, azzurro patentato nuovo, azzurro nettuno, azzurro xilene, azzurro acido brillante, azzurro chetone, crioglaucina, criocianina, eriocloriná, cianolo, cianina, violetto acido solido 10 B, cianogeno, ecc.	Azzurro solubile, azzurro acqua, azzurro alcalino, azzurro brillante clorazolo 14 B, azzurro isamina 8 B, azzurro betamina 8 B, azzurro dianile brillante 6 C, azzurro cielo brillante 8 G, azzurro diretto 12 B	Azzurro lanacile, azzurro acido azoico, azzurro azomerino, azzurro marina azoico, azzurro cromazone, azocianina, ortocianina, ecc.	Alizarinsafirolo, antracianina, azzurro diretto alizarina E B, E 3 R, alizarincianolo F F, antrazurrolo brillante, eriocianina L M, azzurro cielo solido, ecc.	Alizarinastrolo, alizarimuranolo, cianantrolo, azzurro diretto di alizarina B,

Col. 1: Certi colori su mordente basici appartenenti alla col. 17 (azzurro celestino B, correina 2 R, gallocianina e azzurro patentato. – Col. 9: Tutti i colori della classe dell'azzurro patentato presentano una certa difficoltà ad essere smo corazolo, degli azzurri isamina, degli azzurri dianile brillanti e degli azzurri cielo brillanti sono miscele di colori zurro cianantrolo e l'azzurro cielo di alizarina ritornano con persolfato di colore verde-ardesia invece che del colore primi miscele probabilmente dell'eriocromoazzurrolo o dell'eriocromocianina con azocolori su mordente. Gli azzurri eriocromo vengono a trovarsi in questo gruppo. – Col. 21: L'azzurro al cromo A è la miscela di un cromotropo con un poco di azz di acetato sodico solamente dopo lunga ebollizione. La solfoazzurrina brillante è ridotta dall'idrosolfito a un colore rosa

no con acido acetico al 5%.

e prese per un minuto con ammoniaca dil. (1 : 100) in presenza di cotone bianco. (Si conservi l'estratto ammoniacale)

Cede poco o punto colore: **Colori a tino, su mordente o salini.** Bollire con idrosolfito AX

	e non cambia o imbrunisce leggermente (*Gruppo del Antrachinone. Ricerca del mordente (Cr)*)	Si decolora. Il colore ritorna all'aria. Ricerca del mordente					Si decolora. Il colore non torna all'aria ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano.* Ricerca del mordente		Si decolora. Il colore non ritorna all'aria nè col persolfato: *Azocolori.* Ricerca del mordente			Il colore passa al bruno, e ritorna azzurro per esposizione all'aria: *Gruppo dell'alizarina.* Presenza di mordente
		Presenza di mordente: *Gruppi dell'azina, ossazina e tiazina.* Trattare il campione a freddo con acido solforico conc.			Assenza di mordente. Trattare il campione con anilina.				Presenza di mordente. Bollire per 2 a 3 minuti con acetato sodico al 5 % in presenza di cotone bianco		Assenza di mordente: *Colore salino.* Confermare facendo bollire con acetato sodico al 5% in presenza di cotone bianco. Il cotone si tinge	
	Assenza di mordente	Fibra e soluzione verdi	Fibra e soluzione azzurre o violette	Fibra e soluzione rosse	Soluzione azzurra, che per evaporazione dà un residuo sublimabile: *Colori a tino indigoidi*	Soluzione incolora: *Colori del pirone*	Presenza di mordente	Assenza di mordente	Il cotone rimane bianco: *Colore su mordente acido*	Il cotone si tinge: *Colore su mordente salino*		
14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Azzurro indantrene W B		Azzurro di alizarina brillante, azzurro brillante mercerol, indocromina, ecc.	Gallocianina azzurro celestino, coreina, pruno, azzurro gallamina, azzurro delfino, azzurro delfino brillante, indalizarina, lanoglaucina, ultracianina, ultravioletto, ecc.	Cianina eriocromo, eriocromoazzurol, azzurro cromale, azzurro cromossan, ecc.	Indaco, azzurro elindone 3 G e 2 B, azzurro ciba, azzurro tioindaco, ecc.	Azzurro acido solido R, violamina 3 B	Azzurro al cromo	Azzurro per follone brillante B	Azzurro cipro, azzurro cromotropo, azzurro al cromo acido, azzurro solido al cromo, azzurro di antracene al cromo, azzurro per mordente solido, azzurro salicina al cromo, azzurro monocromo, ecc.	Azzurro autocromo	Azzurri e azzurri cielo: diamina, benzo, dianile, cicago, clorazolo, naftamina, ecc.; azzurro acido solfonico, solfocianina, solfoazzurrina, azzurro erio S W R, azzurro tolile G R extra e 5 R extra, ecc.	Azzurro di alizarina (*gruppo antrachinolinico*)

lo a cedere colore se bolliti con acido acetico al 5%. – Col. 8: Certi tipi di azzurro per lana, sono miscele contenenti moniaca diluita e alcune marche nuove sono appena smontate. – Col. 10: Le marche rossiccie degli azzurri brillanti sentati dalle marche più azzurre di composti del trifenilmetano con un diazocolore della colonna 25. – Col. 13: L'azzurro colori sono probabilmente delle miscele. – Col. 18: Molti azzurri e azzurri marina della serie eriocromo sono no azocolori su mordente, così pure l'azzurro scuro eriocromo B. Col. 19: Il grigio elindone e il grigio tioindaco ito. L'azzurro al cromo B è anche una miscela. – Col. 25: Le solfocianine e le solfoazzurrine tingono il cotone nel bagno decolorato solamente con grande difficoltà.

TABELLA LXVIII. **Coloranti**

Si fa bollire a due ripres

Cede molto colore: **Colorante basico**. Si fa bollire con idrosolfito AX			Cede poco o punto colore: **Colori acidi, a tino, su mordente**					
			Cede molto colore ma il cotone rimane bianco: **Colorante acido**. Si fa bollire con idrosolfito AX					
Si decolora			Si decolora			Non si decolora, ma cambia di colore: *Gruppo dell'antrachinone*. Il colore della fibra ridotta è		Si a Ri
Per esposizione all'aria appare una colorazione violetta intensa: *Derivati azoici della safranina*	**Il** colore primitivo riappare all'aria: *Gruppo delle azine. ossazine e tiazine*	Il colore non riappare all'aria: ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*	Il colore riappare all'aria: *Gruppo delle azine, ossazine e tiazine*	Il colore non riappare all'aria: ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*	Il colore non riappare all'aria nè col persolfato: *Azocolori*	violetto-rosso; con persolfato torna verde azzurrognolo	arancio; con persolfato torna verde-grigio	Pre mo *Gr la o ti.*
1	2	3	4	5	6	7	8	
Verde janus, verde diazina	Verde solido M, verde azina, verde capri, verde metilene, ecc.	Verde malachite, verde brillante, verde solido, setoglaucina, verde china, verde solido nuovo, ecc.	Verde azina S, ecc.	Verde acido, verde luce, verde guinea, verde per lana, verde nettuno, verde naftalina, verde solido alcalino, verde solido cianolo, verde agalma, eriovirídina, verde erio, verde brillante per follone B, verde notte, ecc.	Verde acido solfonico, miscele di un azocolore azzurro e di un giallo.	Verde smeraldo di alizarina, verde diretto di alizarina	Verde antrachinone, verde alizarincianina, verde brillante di alizarina, verde acido solido R H, verde azzurro antrachinone	

(1) Le tinte verdi sono ottenute frequentemente con miscele di colori azzurri e gialli; si debbono quindi consult sua nuanza cadrebbe nella tabella LVII. – Col. 8: I verdi antracianina 3 G L e B L, per quanto si tratti di soluzione e la fibra cremisi.

.a. (1)

con acido acetico al 5%.

ollire a due riprese per un minuto con ammoniaca all'1% in presenza di cotone bianco mercerizzato

e poco o punto colore: **Colore a tino, su mordente o salino.** Bollire con idrosolfito AX

orna	Si decolora. Il colore non torna all'aria ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano* Presenza di mordente di cromo	Si decolora. Il colore non torna nè all'aria, nè con persolfato: *Azocolori, nitrocolori*. Ricerca del mordente				Il colore passa al violetto-rosso. Il colore originale ritorna col persolfato. Presenza di mordente di cromo	Il colore passa all'arancio o al bruno-aranciato: *Gruppo della alizarina.*	
za		Presenza di mordente. Bollire per 2 o 3 minuti con acetato sodico al 5 % in presenza di cotone bianco			Assenza di mordente: *Colore salino.* Confermare mediante ebollizione con acetato sodico 5% in presenza di cotone bianco		Il colore originale torna all'aria. Presenza di mordente	Il colore originale non torna all'aria, ma col persolfato. Presenza di mordente di cromo.
te:		Il cotone rimane bianco. Bollire la fibra originale con acido cloridrico conc.		Il cotone si tinge: *Colore su mordente salino*				
		Fibra e soluzione bruno-chiare: *Gruppo nitroso*	Il colore della fibra non cambia o diviene più azzurro *Azocolori*					
1	11	12	13	14	15	16	17	18
	Verde cromossan, verde al cromo, verde al cromo solido, ecc.	Verde nattolo B., gambine, diossina, verde al cromo G, ecc.	Verde diamante B e 3 G, verde cromossal, verde cipro, verde al cromo omega, verde eriocromo II e L, verde al cromo acido, verde solido al cromo, ecc.	Verde diamante 2 S, verde patentato al cromo N, verde mercerol, ecc.	Verdi: diamina, benzo, diamile, colombia, clorazolo, naftamina, ecc.	Verdone eriocromo, verde di alizarina acido	Cerulcina, verde di alizarina S, verde scuro di alizarina W	Verde di alizarincianina, alizarinviridina, alizarinviridina brillante, ecc.

l LXIV e LXVII. – Col. 5: Il verde brillante per follone S è un colore della classe dell'azzurro patentato e in vista della o questo gruppo. – Col. 13: L'oliva eriocromo, in seguito al trattamento con acido cloridrico conc., dà una

TABELLA LXIX. **Colorant**

Si fa bollire a due ripres

Cede molto colore: **Colore basico.** Si fa bollire con idrosolfito A X		Cede poco o punto colore: **Colori acid**		
		Cede molto colore: **Colore acido** Per ebollizione con idrosolfito A X si decolora. Il colore non riappare all'aria nè col persolfato: *Azocolori*	Ce Si decolora; il colore ritorna all'aria. S lire per 2 minuti con acetato sodic in presenza di cotone bianco	
Si decolora. All'aria ritorna un colore violetto: *Colori azoici della safranina*	Si decolora. Il colore non torna nè all'aria, nè col persolfato: *Azocolori*		Il cotone rimane bianco: *Colori a tino indigoidi*	Il coto si ting *Colori sa del grup dello still*
1	2	3	4	5
Bruno diazina	Bruno bismarck, bruno janus, bruno al tannino	Bruno acido, bruno solido, bruno resorcina, bruno sopramina, bruno guinea, bruno acido solfonico, bruno nettuno, bruno per lana, ecc.	Bruno clindone, bruno ciba, bruno tioindaco, ecc.	Bruni micado

(1) Le tinte brune sono molto sovente ottenute con miscele di colori, ad esempio di un arancio con un azzurro o u delle miscele. – Col. 1: Il bruno diazina può essere classificato come un violetto. – Col. 3: I bruni antraciani ottiene un azzurro o un azzurro grigio. Il bruno solido G dà un estratto colorato in rosa con ammoniaca diluita particolare ritorna molto lentamente e deve essere confermato dalla solubilità in anilina. Il bruno ciba R, a di bruni azoici su mordente tingono molto leggermente il cotone se bolliti a lungo nella soluzione di acetato sodico. smontato dall'idrosolfito A X volgendo di più all'aranciato.

ur. (I)

on acido acetico al 5%.

nte e salini. Si fa bollire a due riprese per un minuto con ammoniaca diluita all'1%.

lore: **Colori a tino, su mordente o salini.** Si fa bollire con idrosolfito A X:

Si decolora. Il colore rna all'aria, na col solfato.	Si decolora: il colore non ritorna nè all'aria nè col persolfato: *Azocolori*. Far bollire per 2 minuti con acetato sodico in presenza di cotone bianco. Ricerca del mordente:		Il colore della fibra rimane inalterato. Si fa bollire con acido cloridrico diluito 1:10. Ricerca del mordente:	
	Il cotone rimane bianco. Presenza di cromo: *Colori su mordenti acidi*	Il cotone si tinge. Può esservi presenza di cromo. *Colore salino.*	Cede colore Presenza di cromo	Non cede colore. Presenza di cromo e rame.
6	7	8	9	10
Cromogeno, ossicromina	Bruno acido di antracene, bruno acido di alizarina, bruno al cromo di antracene, bruno diamante, bruno al cromo acido, bruno al cromo palatino, bruno salicina, bruno ossicromo, bruno metacromo, bruno monocromo, bruno mercerol, ecc. Anche bruno di manganese (Mn nelle ceneri)	Bruni: diamina, benzo, dianile, colombia, congo, naftamina, toluilene, di hesse, ecc.	Antragallolo, bruno di antracene, bruno di alizarina	Catecù

casi si debbono anche consultare le rispettive tabelle. Anche i colori bruni del commercio sono frequentemente c. sono delle miscele, cadono in questo gruppo. Per riduzione con idrosolfito A X e ossidazione con persolfato si tino dopo ridotti ritornano all'aria molto meno rapidamente che quelli dello stilbene. Il bruno elindone CR in i colori bruni a tino, non viene ridotto a un giallo pallido ma a un bruno giallognolo. – Col. 7: Un certo numero di alizarina G è un azocolore su mordente. – Col. 10: Il catecù in toni scuri è suscettibile di essere leggermente

Si fa bollire a due ripres

Cede molto colore: **Colore basico**	Cede poco o punto colore: **Colore acido, su mordente o sa**				
	Il colore è asportato: **Colore acido,** o salino		Cede poc		
	Il cotone rimane bianco: **Colore acido** Per ebollizione con idrosolfito AX il colore viene tolto permanentemente	Il cotone è tinto: **Colore salino** Per ebollizione con idrosolfito AX il colore viene tolto permanentemente	Fibra e soluzione cremisi	Fibra e soluzione aranciate o bruno-pallide	Fib azzur violetta- e solu crem Rice dell'in medi estraz con an evapora sublim
1	2	3	4	5	6
Nero janus, nero diazina, nero juta, grigio metilene, grigio solido nuovo, ecc.	Nero naftolo, nero naftilamina, nerolo, nero amido, nero amino, nero acido azoico, nero azomerino, nero palatino, nero sopramina, nero solfocianina; nero solfonico, nero patentato biebrich, nero cresolo, nero guinea, ecc.	Nero unione; neri e grigi solidi: colombia, diamina, diamile, benzo, clorazolo, naftamina; nero carburo, nero cupo diretto, nero azzurro diretto, nero cromamile, nero cotone, ecc.	Campeggio su cromo	Campeggio su ferro, nero di bonsor	Nero a tino (indaco e campeggio)

(1) La riduzione dei colori neri mediante idrosolfito determina di rado il passaggio al bianco, di solito invece si ot dando liquidi azzurri o violetti, ma il colore della fibra rimane poco alterato.

i su lana.

t con acido acetico al 5%.

due riprese con ammoniaca idroalcoolica all' 1 % in presenza di cotone bianco.

lore su mordente. Si fa bollire per ½ minuto con acido cloridrico diluito 1 : 10

Fibra inalterata. Si fa bollire con idrosolfito AX (1)

cambiamento. Trattare la fibra iale con acido solforico conc. freddo		Decolorazione. Si fa bollire per un minuto con acetato sodico al 5% in presenza di cotone bianco		Il colore passa al bruno. Il colore primitivo ritorna lentamente all'aria.
o si colora azzurro	L'acido non si colora	Il cotone rimane bianco	Il cotone è tinto	
7	8	9	10	11
Nero di alizarincianina	Nero di anilina	Nero diamante P V, P V B, P 2 B, F, nero azzurro diamante L B, nero eriocromo, grigio eriocromo, nero solido al cromo, nero al cromo di antracene, nero di alizarina acida, nero al cromo solido, nero al cromo acido, grigio di alizarina acido, grigio autocromo, ecc.	Nero diamante F B, F R, N G, G A, 2 B, nero al cromo palatino, nero acilo di antracene, nero di alizarina, grigio monocromo, grigio cromato di antracene, ecc.	Naftazarina, nero azzurro di alizarina S W, W, nero di alizarina brillante, nero di alizarina S, W R, W X, ecc.

nastre o grigiastre. – Col. 9 e 10: Molti neri salini e su mordente smontano se bolliti con acido cloridrico diluito

b) Ricerca dei colori fissati su cotone. – La ricerca della natura della tinta o della stampa su cotone, offre in generale maggiori difficoltà di quelle che si incontrano nel caso dei prodotti di lana tinti.

Per questa ricerca è bene tenere presente quanto segue:

1. La presenza del tannino impiegato nella tintura di certi colori basici, ne ostacola la asportazione con acido acetico o formico diluiti. Per ovviare a questo inconveniente, si elimina il tannino mediante trattamento con soluzione di soda caustica bollente. Siccome però quest'ultima potrebbe far smontare anche il colore, la sua soluzione viene saturata con cloruro di sodio. In queste condizioni i colori basici rimangono sulla fibra allo stato di basi libere e si possono facilmente asportare con acido acetico, o meglio ancora con acido formico, diluiti e bollenti.

La maggior parte delle altre sostanze coloranti non risentono dell'azione della soda caustica salata, esistono però dei colori su mordente, quale ad esempio il rosso turco, che rimangono in parte decomposti. In questi ultimi casi però l'estratto ottenuto con acido acetico o formico, non presenta in generale la stessa tinta del campione in esame. Allo scopo di evitare ogni possibilità di errore, qualora sia stato asportato del colore in quantità apprezzabile, è consigliabile di aggiungere all'estratto acido una soluzione di tannino; se con ciò si formerà un precipitato, si sarà realmente in presenza di un colorante basico.

I coloranti su mordente basici (Gallocianina, ecc.), se trattati con soda caustica salata e poi con acido formico, si comportano come colori basici, con la differenza che vengono estratti meno completamente. Gli estratti acidi danno col tannino un precipitato molto suddiviso e talvolta difficile a vedersi. Per distinguerli dai coloranti basici ordinari si ricorre alla proprietà che hanno i colori basici su mordente di venire precipitati dal fluoruro di cromo.

2. Certi colori basici fissati su tannino non vengono ridotti dall'idrosolfito, o se anche si forma il leucoderivato, questo passa in soluzione. In conseguenza di ciò la riossidazione sulle fibre è resa impossibile. Per ovviare a questo inconveniente si trasporta il colore su lana e si fanno poi su questa i saggi con l'idrosolfito e col persolfato. Questo trasporto dal cotone sulla lana si ottiene facilmente dopo avere eliminato il tannino nel modo suddetto, ed offre il vantaggio, nel caso di tessuti di cotone colorati leggermente, di potere riunire sopra una piccola quantità di lana il colore di un campione grande del tessuto in esame, cosicchè i saggi si presentano più netti. Un altro vantaggio dipendente dal trasporto suddetto consiste nel fatto che, nel caso in cui si abbia

da fare con un miscuglio di colori, sarà spesso possibile di ottenere una separazione delle sostanze coloranti, giacchè queste possederanno di solito una differente affinità per la lana.

3. Nel caso di colori acidi si adotta pure il metodo di trasportarli sulla lana prima dei saggi di riduzione e di ossidazione.

4. Nel caso di colori che non sono nè acidi, nè basici, i saggi di riduzione e di ossidazione si fanno sul cotone stesso. Allo scopo di vincere la resistenza che certi colori azoici, e specialmente quelli che sono formati direttamente sulla fibra, presentano ad essere ridotti, si rende più attivo l'idrosolfito mediante aggiunta di piccolissime quantità di adatte sostanze coloranti o di altri corpi riducenti, quali lo scarlatto d'indulina, l'alizarina e l'antrachinone. Si preferisce quest'ultimo perchè non tinge il cotone e, aggiunto in minima quantità alla soluzione di idrosolfito, acidificata poi leggermente con acido acetico, costituisce un reattivo (idrosolfito B X) che provoca facilmente la riduzione

5. Per la identificazione dei colori allo zolfo, viene impiegata la reazione col cloruro stannoso, la quale, in realtà, può in certi casi essere causa di errori dovuti alla presenza di altri composti capaci di svolgere, nelle stesse condizioni di esperienza, acido solfidrico, quali ad esempio composti bisolfitici, oltremare, ecc. Inoltre molti coloranti diretti, pur non essendo dei colori allo zolfo, svolgono idrogeno solforato se scaldati con cloruro stannoso. Ciò a causa, forse, che i gruppi solfonici vengono ridotti. È dunque necessario di escludere la presenza dei coloranti diretti, prima di effettuare la ricerca dei colori allo zolfo.

Reattivi. – I reattivi necessari per la ricerca della natura della tinta su cotone sono i seguenti:

1. Ammoniaca 1% (1 cm.^{3} di ammoniaca p. sp. 0.884 in 100 cm.^{3} di acqua).

2. Soluzione acquosa al 10% di idrato sodico.

3. Soda caustica salata (10 cm.^{3} di soluzione di Na OH al 35-40%, in 100 cm.^{3} di soluzione satura di Na Cl).

4. Acido formico 90%.

5. Acido formico dil. 1% (1 cm.^{3} di acido formico al 90% in 100 cm.^{3} di acqua).

6. Acido cloridrico dil. 1 : 20 (5 cm.^{3} di acido cloridrico p. sp. 1.152, cioè al 30% circa, in 100 cm.^{3} di acqua).

7. Carbonato sodico 5 : 100, oppure sapone di Marsiglia 10 gr. in 300 cm.^{3} di acqua.

8. Soluzione di tannino (10 gr. di tannino e 10 gr. di acetato sodico in 100 cm.^{3} di acqua).

9. Soluzione di ipoclorito di calce (3°, 4 Be = p. sp. 1.025).

10. Idrosolfito B e AX (vedi pag. 641).

11. Idrosolfito B X: 50 gr. di idrosolfito N F co., o di rongalite, si sciolgono in 125 cm.^{3} di acqua calda. Si tritura 1 gr. di antrachinone precipitato (non sublimato) in polvere fina e si impasta con un poco della soluzione suddetta. Si aggiunge questa pasta alla soluzione calda di idrosolfito e si scalda a 90° C. per 1-2 minuti. Indi si porta con acqua fredda a 500 cm.^{3} e si aggiunge, dopo raffreddamento, 1.5 cm.^{3} di acido acetico glaciale. Si conserva in bottiglia ben chiusa con tappo a smeriglio ingrassato. Di tempo in tempo è bene controllare il reattivo, prima di usarlo, con cotone tinto in bordeaux d'α-naftilamina, che dovrà scolorarsi completamente dopo 1-2 minuti di ebollizione.

12. Cloruro stannoso: si sciolgono 100 gr. di cloruro stannoso in 100 cm.^{3} di acido cloridrico puro al 30% circa, diluiti con 50 cm.^{3} di acqua. Si può impiegare in sua vece, per la ricerca dei colori allo zolfo, anche una soluzione concentrata di cloruro di titanio.

13. Fluoruro di cromo (10 gr. di fluoruro di cromo e 5 gr. di acetato sodico in 100 cm.^{3} di acqua).

14. Soluzione acquosa satura a freddo di persolfato potassico oppure soluzione acquosa all'1% di persolfato ammonico (Vedi nota a pag. 763).

Modo di operare. – Le norme generali sono le stesse di quelle indicate a proposito della ricerca dei colori fissati su lana (Vedi a pag. 763). Nel caso di prodotti stampati a più colori si debbono ritagliare le varie parti diversamente colorate ed eseguire le ricerche su ciascuna di esse.

Quando si debbono esaminare filati a più capi fortemente ritorti, è opportuno di isolare i filati semplici costituenti il ritorto ed effettuare su questi le varie ricerche.

Nel caso di ritorti formati da filati semplici bianchi e colorati, è opportuno di isolare questi ultimi filati semplici e di effettuare su di essi le varie ricerche.

Nei diversi casi che si possono presentare si tenga presente quanto segue:

1. Saggio di smontatura dei colori acidi. – Qualche colore diretto è decolorato in parte con l'ammoniaca diluita, ciò che potrebbe far credere trattarsi di un colorante acido. Per evitare l'errore, è utile aggiungere nel fare il saggio un pezzetto di cotone bianco mercerizzato. Se si è in presenza di colorante acido, il cotone rimane bianco o si tinge appena e ritorna bianco quando lo si fa bollire una seconda volta con l'ammoniaca diluita.

2. Trasporto dei colori basici sulla lana. – Si elimina da prima il tannino facendo bollire il campione in esame per mezzo minuto con la soda caustica salata. Si lava bene con acqua fredda (oppure, se la base è

solubile, con acqua salata) allo scopo di asportare tutto l'alcali e si fa poi bollire con un pezzetto di lana bianca, di solito metà circa di quello del cotone o anche meno, in un po' d'acqua per 1-2 minuti. Generalmente la base del colore è sottratta quasi completamente al cotone e dà una tinta piena alla lana. Se il colore non si sviluppa bene sulla lana, si aggiungono 1-2 goccie d'acido formico diluito (1%). In qualche caso eccezionale, occorre, dopo il trattamento con soda caustica salata, estrarre il colore con l'acido cloridrico (1 : 20), e neutralizzare poi con cura il liquido con ammoniaca prima di aggiungere la lana.

3. Trasporto dei colori acidi su lana. – Il tessuto in esame si fa bollire, in presenza di piccola quantità di lana, con acido formico diluito 1%.

4. Saggio col tannino pei colori basici. – Si aggiunge qualche goccia di soluzione di tannino all'estratto ottenuto con acido formico. Si agita e, se il precipitato non si forma subito, si lascia in riposo per qualche minuto. Alcune sostanze coloranti, quali le rodamine, le gallocianine ed i colori al cromo della serie della rosanilina (contenenti gruppi carbossilici o idrossilici oltre ai gruppi basici) precipitano lentamente ed il precipitato, essendo molto suddiviso, è talvolta difficile a vedersi.

5. Saggio per i coloranti salini. – Si fa bollire per circa un minuto un pezzetto del tessuto in esame nella soluzione di sapone o di carbonato sodico, in presenza di cotone bianco mercerizzato e si osserva se il cotone rimane tinto.

6. Ricerca dei colori allo zolfo. – Il campione di tessuto, introdetto in un tubo da saggio o in un matraccino conico, viene esattamente ricoperto con la soluzione acida di cloruro stannoso. Si ricuopre la bocca del tubo da saggio o del matraccino con un pezzetto di carta da filtro imbevuta di acetato di piombo, e si porta lentamente il liquido all'ebollizione. Se sulla carta da filtro appare una macchia brunonerastra, si è in presenza di un colore allo zolfo. Non è bene però di prolungare molto l'ebollizione, giacchè i vapori di acido cloridrico possono far scomparire la macchia bruna di solfuro di piombo formatasi.

Per evitare gli errori provenienti dalla eventuale presenza di matarie estranee solforate nel campione in esame, questo si può far bollire per ½ minuto, prima del saggio suddetto, in una soluzione di soda caustica al 10%, facendolo poi bollire bene con acqua. Occorre però tenere presente che, dopo questo trattamento, la reazione dei colori allo zolfo riesce meno evidente.

Non si devono impiegare in questo saggio, se non dopo accurato lavaggio, provette o matracci che abbiano già servito per riduzioni con idrosolfito.

7. Saggi di riduzione e di riossidazione. – La riduzione con idrosolfito B X viene effettuata facendo bollire il tessuto in esame in questo reattivo per 1-2 minuti. Le azine, tiazine, ossazine, ecc. e la maggior parte dei colori azoici sono completamente ridotti dopo ½ minuto circa; ma i colori azoici insolubili e certi coloranti diretti richiedono una ebollizione più prolungata per essere interamente ridotti.

Nel saggio di riossidazione all'aria, si può esporre il campione ridotto ai vapori di ammoniaca, i quali accelerano in molti casi la riossidazione. Se in questo modo il colore non riappare, si saggia con soluzione satura a freddo di persolfato potassico o con soluzione all'1% di persolfato di ammonio, seguendo le indicazioni date a proposito dei tessuti di lana (vedi pag. 764).

8. Ricerca dei colori a tino. – Mediante l'impiego delle tabelle che seguono si arriva a poter differenziare i colori a tino dagli altri gruppi di coloranti e nella maggior parte dei casi anche i colori a tino indigoidi da quelli derivati dall'antracene. La identificazione precisa del colore a tino impiegato nella tintura di un dato prodotto non riesce sempre facile. A tale scopo ci si potrà servire delle reazioni e dei saggi riportati in memorie speciali (1).

9. Ricerca dei mordenti. – Per la ricerca dei principali mordenti si potrà seguire il metodo indicato a pag. 765 per la stessa ricerca nei prodotti di lana tinti. Come mordenti nella tintura dei prodotti di cotone vengono impiegati anche sali di antimonio e talvolta anche qualche sale di nichelio. Procedendo per la ricerca nel modo indicato a pagina 765, l'antimonio verrà identificato come solfuro nel trattamento con acido solfidrico della soluzione cloridrica della massa disgregata; il nichelio verrà identificato come solfuro, trattando con solfuro ammonico il liquido filtrato che si ottiene dopo il trattamento con cloruro ammonico e ammoniaca.

Nel caso di prodotti mordenzati mediante impiego di sali di antimonio può succedere che, in seguito alla disgregazione delle ceneri, la capsula di platino rimanga un poco intaccata. Per ovviare a questo inconveniente si potrà, ogni volta che si dubiti vi sia presenza di antimonio, procedere nel modo indicato in nota a pag. 766. In questo caso però la parte indisciolta dopo il trattamento con zinco ed acido solforico, si deve trattare con acqua regia.

---

(1) Green G. A. e Frank G. H.: The Reactions of the Vat Dyestuffs upon Cotton Fibre (*Journal Soc. Dyers and Colourists*, XXVI, 1910, pag. 83 e *Ann. Labor. Chim. Centrale Gabelle*, VI, pagina 410).

TABELLE

per il riconoscimento dei colori organici sul cotone.

Il colore è tolto. Bollire con acqua acidulata e un pezzetto di lana bianca			Il colore non è tolto. Bollire ¼ di minuto con soda caustica sal						
	Il colore passa alla lana: **Colore acido.** Bollire la lana con idrosolfito B		Il colore è completamente distrutto, ambedue le soluzioni, come pure la fibra, sono incolore. Trattare la fibra originale con solfuro d'ammonio freddo.				Il colore è tolto completamente in gran parte, dando un estrat acido colorato, che è precipita dalla soluzione di tannino: **Col re basico.** Trasferire il colore lana e bollire con idrosolfito		
				La fibra non annerisce. Bollire con idrosolfito B X			Lana non decolorata. Bollire il cotone con *H Cl* 1 : 20		
				Nessuna decolorazione. Ricercare *Al* nelle ceneri					
Il colore non passa alla lana. Presenza di *Sn* nelle ceneri	Nessuna decolorazione: *Gruppo del pirone o della chinolina*	Decolorazione permanente: *Gruppo azoico*	Fibra annerita. Presenza di *Cr* nelle ceneri	Presenza di *Al*	Assenza di *Al*	Decolorazione	Decolorazione	Non si decolora. Le soluzioni ottenute con H_2SO_4 conc. e con alcool sono fluorescenti: *Gruppo della acridina*	Lana decolora permanent mente *Grupp azoic*
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Grani di Persia su mordente di *Sn*	Giallo chinolina, arancio eosina	Giallo indiano, arancio IV, G, ecc.	Giallo di cromo o arancio di cromo (cromato di *Pb*)	Giallo di alizarina A	Tioflavina T, giallo metilene, giallo rodulina	Flavindulina	Auramina	Fosfina, benzoflavina, giallo di acridina, arancio di acridina, corifosfina, reonina, fosfina patentata, flavofosfina, aurofosfina, ecc.	Crisoidina, arancio al tannino, giallo janus, azofosfina, fosfina nuova, ecc.

(1) Il giallo brillante viene smontato molto dall'ammoniaca diluita, ma se è presente del cotone bianco, questo ri formico non dà precipitato colla soluzione di tannino. – Col. 14: La flavinia diamante, se non fu completamente fissata esempio, il giallo katigene 2 G, il giallo pirogene, ecc. tingono leggermente il cotone se bolliti in soluzione di sapo in seguito a riduzione con idrosolfito B X il giallo elindone diventa oliva, e l'arancio elindone si scolora. Il giallo indan

ranciati su cotone.

aca diluita all'1% (1).

are con acqua fredda e bollire con acqua acidulata con una o due goccie di acido formico diluito 1 : 100.

Non si ottiene un estratto acido colorato precipitabile dalla soluzione di tannino. Bollire con idrosolfito BX la fibra originale

Decolorazione o diviene giallo-chiara. Il colore non riappare all'aria: *Azocolori*, compreso il *gruppo dello stilbene*. Bollire con soluzione di sapone in presenza di cotone mercerizzato				Colore invariato, o divenuto più chiaro, più bruno, o azzurro, ma all'aria ritorna il colore originale. Fare il saggio all'acetato di piombo			
Il cotone bianco si tinge: **Colore salino**		Il cotone bianco non si tinge. Bollire con piridina			Non si svolge H_2S. Bollire con soluzione di sapone in presenza di cotone bianco mercerizzato		
						Il cotone bianco non è tinto: **Colori su mordente o a tino.** Bollire con acido formico al 90%. Ricerca del mordente	
La fibra dopo riduzione gialla chiara può essere diazotata sviluppata in rosso con β naftolo: *Colore azoico della primulina*	La fibra dopo riduzione è incolora: *Azocolori salini*	Colore tolto: *Colore azoico insolubile*	Colore non tolto *Cr* nelle ceneri: *Colore azoico su mordente*	Svolgimento di H_2S. *Colori allo zolfo*	Il cotone bianco è tinto: *Colore salino del tiazolo*	Il colore è tolto dall'acido formico. *Al* o *Cr* nelle ceneri. *Colore su mordente*	Il colore non è tolto dall'acido formico. Assenza di mordente nelle ceneri: *Colore a tino*
11	12	13	14	15	16	17	18
Primulina sviluppata con fenolo o con resorcina, giallo cotone G e R, giallo oriol, giallo dianile, ecc.	Crisofenina, crisamina, giallo carbazolo, giallo e arancio toluilene, gialli e aranci stilbene, gialli e aranci; benzo, congo, diamina e dianile; giallo piramina, arancio pluto, ecc.	Arancio di metanitroanilina, arancio di nitrotoluidina, arancio dal naftolo A C	Arancio al cromo, giallo di alizarina R, G G, ecc.; flavina diamante, flavazolo, ecc.	Gialli ed aranciati: immedial, katigene, pirogene, tiogene, sulfur, tional, crossdye, ecc.	Clorofenina, giallo di cloramina, giallo solido diamina B, F F e C, giallo clayton, giallo tiazolo, tioflavina S, ecc.; primulina sviluppata con ipoclorito	Grani di Persia su mordenti di *Al* o *Cr*, arancio di alizarina su mordente	Arancio clindone R, giallo clindone 3 G, antraflavone G, giallo algolo 3 G e R, arancio algolo R, giallo indantrene, arancio indantrene R T, rame indantrene, arancio dorato indantrene, giallo cibanone R, arancio cibanone R

o. – Col. 8: L'auramina G è quasi completamente asportata dalla soda caustica salata e per conseguenza l'estratto gere il cotone bianco per ebollizione nel bagno di sapone. – Col. 15: I gialli allo zolfo del gruppo del tiazolo, quali, ad . 18: Il giallo clindone e l'arancio clindone svolgono vapori gialli per riscaldamento della fibra a secco in tubo da saggio; vantrene) in seguito a riduzione con idrosolfito B X diventa azzurro; l'arancio dorato indantrene rimane invariato.

TABELLA LXXII. **Coloranti r**

Bollire con a

Il colore è tolto: **Colore acido**. Trasportare su lana e bollire con idrosolfito A X		Il colore non è tolto. Bollire per ¼ di minuto con soda caustica salata, la					
		Colore tolto completamente o quasi: estratto acido colorato, che precipita con la soluzione di tannino: **Colore basico** (su tannino o altro mordente). Trasportare su lana e bollire con idrosolfito A X				Non si ott	
						Decolorazione. Il colore solfato: *Gruppo azoico*. Bo presenza di cotone bia	
						Il cotone bianco è tinto: **C lore salino**. Cercare *Cu Cr* nelle ceneri	
Nessuna decolorazione: *Gruppo del pirone*	Decolorazione. Il colore non torna all'aria nè col persolfato: *Gruppo azoico*	Lana non decolorata: *Gruppo del pirone*	Lana decolorata, il colore torna all'aria; *Gruppo dell'azina*	Lana decolorata, il colore non torna all'aria ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*	Lana decolorata, il colore non torna all'aria nè col persolfato: *Gruppo azoico*	Assenza di *Cu* o *Cr*: *Colore salino azoico*	Presenza di *Cu* o *C* *Colore sali azoico trattato dopo tintu*
1	2	3	4	5	6	7	8
Eosine, floxina, eritrosina, rosa bengala, ecc.	Scarlatti di croceina, croceine brillanti, rossi solidi, scarlatto palatino, ecc.	Rodamine, rodine, irisamina, rossi di acridina, anisolina, rosa rodulina, rosazina, ecc.	Safranina, rossi rodulina, scarlatto azina, rosso neutro, scarlatto indulina, ecc.	Magenta, fucsina, fucsina nuova, isorubina, cerise, grenadine, ecc.	Rosso janus	Benzoporporina, scarlatti e rossi diamina, benzo-scarlatti solidi, rosantreni, rosso zambese, erica, rosa diamina, geranina, rosofenina, scarlatto diazo-brillante, ecc.	Rosso solido diamina F, ecc.

Col. 6: Il rosso chiaretto janus non si trasferisce molto facilmente su lana.

cotone.

a diluita all' 1%.

fredda e bollire per un minuto con acqua acidulata con una o due gocce di acido formico diluito 1 : 100							
ratto acido colorato precipitabile dalla soluzione di tannino. Bollire con l'idrosolfito B X							
all'aria nè con per-uzione di sapone in izzato		Decolorazione o il colore passa al giallo. Il colore primitivo torna all'aria: *Gruppo dell'azina* o *indigoidi*. Fare il saggio con acetato di piombo. Scaldare anche la fibra in tubo da saggio asciutto		Il colore diviene giallo-verdastro, (il colore primitivo non torna all'aria) e si può diazotare e sviluppare in rosso col β naftolo: *Colore azoico della primulina*	Il colore non cambia o passa al marrone o al bruno. Il colore primitivo tofna all'aria: *Gruppo dell'antracene*. Bollire con acido formico 90%. Ricercare anche il mordente nelle ceneri		
tone bianco non è to. Bollire con pi-ina					Colore tolto dall'acido formico, *Al* nelle ceneri: *Colore di antracene su mordente*	Il colore è poco modificato dal-l'acido formico	
lore to: *azoico ubile*	Colore non tolto; *Cr* nelle ceneri: *Colore azoico per mordente*	Sviluppo di H_2S: *Colore allo zolfo*	Non si sviluppa H_2S. Vapori rossi scaldando a secco la fibra in tubo da saggio			*Cr* nelle ceneri: *Colore di antracene su mordente*	Assenza di cromo: *Colore a tino derivato dal-l'antracene*
9	10	11	12	13	14	15	16
nitroanisidina, scarlatto e rossi dal naftolo A C	Rosso al cromo, rosso al cromo brillante, bordeaux al cromo, ecc.	Rubina tiogene, ecc.	Rosso algolo 5 G, scarlatto algolo G, rosa algolo R, rosso ciba G, scarlatto ciba G, bordeaux ciba B, rosso tioindaco B, scarlatto tioindaco, rosso elindone B e 3 B, scarlatto elindone S, scarlatto solido elindone R, rosso a tino	Primulina sviluppata col β naftolo o con sale R	Rosso turco, rosso di alizarina, rosa di alizarina, marrone di alizarina	Alizarin-porporine o marrone di alizarina su mordente di cromo	Rosso algolo B, rosso indantrene, rosso chiaretto indantrene, scarlatto ciba G

Bollire con ammoniaca dilu

Colore tolto: **Colore acido.** Trasferito su lana, si decolora con idrosolfito A X e ritorna col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*		Il colore non è tolto. Bollire ¼ di minuto con soda caustica salata, lavare con acqu					
		Colore tolto completamente o quasi dando un estratto acido colorato che precipit tannino: **Colore basico** (su tannino o su altro mordente) o **colore basico per dente**. Aggiungere all'estratto il reattivo a base di fluoruro di cromo.					
		Non precipita: **Colore basico.** Trasportare il colore su lana e bollire con idrosolfito A X				Precipita. Presenza di *C* ceneri: **Colore basic mordente.** Bollire il pione con idrosolfito	
La soluzione ammoniacale è incolora, ma diviene azzurra acidificando	La soluzione ammoniacale è violetta	Nessuna decolorazione: *Gruppo del pirone*	Decolorazione. Il colore torna all'aria: *Gruppo della azina, ossazina, tiazina*	Decolorazione. Il colore non torna all'aria, ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*	Decolorazione. Il colore non torna all'aria nè col persolfato: *Gruppo azoico*	Decolorazione. Il colore torna all'aria: *Gruppo ossazina*	Decolora lent Il col non t all'ar ma col pers *Gruppo trifenilm*
1	2	3	4	5	6	7	8
Nuanze rosse di azzurri solubili e alcalini	Violetti acidi, violetti formile, violetto alcalino, violetto guinea, ecc.	Anisolina	Violetto metilene, violetto rodulina, violetto iris, violetto neutro, eliotropio al tannino, ecc.	Violetto metile, violetto etile, violetto benzile, violetto cristallo, ecc.	Rosso chiaretto janus, ecc.	Gallocianina, violetto moderno, ultravioletto, coreina, pruno, ecc.	Violetto al cromo

Col. 17: Il rosso chiaretto janus non si trasferisce troppo facilmente su lana. – Col. 17: L'alizarina su

tti su cotone.

iservi l'estratto ammoniacale).

acqua salata) e bollire per un minuto con acqua acidulata con una o due goccie di acido formico diluito 1:100

Non si ottiene un estratto acido colorato precipitabile dal tannino. Bollire con idrosolfito B X

olorazione. Il colore non ritorna all'aria col persolfato: *Gruppo azoico* o *alizarina ferro* (decolorazione lenta). Bollire con uzione di sapone e in presenza di un zzetto di cotone bianco mercerizzato					Si decolora o ingiallisce. Il colore primitivo torna per esposizione all'aria: *Gruppo azina, ossazina, tiazina o indigoidi*. Saggio con acetato di *Pb*. Riscaldare a fibra a secco in tubo da saggio			Il colore non cambia o cambia solo di tono di tinta, ritornando del colore primitivo all'aria: *Gruppi del pirone e dell'antracene* (anche qualche colore allo zolfo). Ricerca del mordente nelle ceneri			
one è tinto: ore salino. are *Cu* e *Cr* ceneri		Il cotone non è tinto. Bollire con acido cloridrico 1 : 20				Non si svolge H_2S. Ricerca di mordente nelle ceneri		Presenza di *Al* o *Cr*: **Colore su mordente**		Assenza di mordenti. Fare il saggio all'acetato di piombo	
za *Cr*: re co o	Presenza di *Cu* o *Cr*: *Colore azoico salino trattato dopo tintura*	Il colore scompare dando una soluzione gialla. *Fe* nelle ceneri: *Rosso di alizarina su ferro*	Il colore non è tolto. Bollire con piridina: Il colore è tolto: *Colore azoico insolubile*	Il colore non è tolto. *Cr* nelle ceneri: *Colore azoico su mordente*	Si svolge H_2S: *Colore allo zolfo*	Presenza di *Cr*. Non svolge per riscaldamento vapori colorati: *Colori ossazina su mordente*, che non vengono a cadere nella colonna 7	Assenza di *Cr*. Si svolgono per riscaldamento vapori colorati: *Colori indigoidi*	Il colore per riduzione non cambia	Il colore per riduzione diviene più bruno o più scuro	Si svolge H_2S: *Colori allo zolfo*	Non si svolge H_2S: *Colori a tino derivati dall'antracene*
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Cloruratua, ossamine, tiazine	I precedenti trattati con sali di rame o di cromo	Porpora di alizarina	Pulce di benzidina	Bordeaux al cromo, pruno al cromo	Violetto tiogene, violetto katigene, violetto idron, ecc.	Violetto moderno, gallocianina, ultravioletto, coreina, ecc.	Violetto ciba, eliotropio ciba, violetto tioindaco, violetto elindone	Galleina, violetto di alizarina, rosso chiaretto di alizatina, alizarincianina, rosso di alizarina su mordente di cromo	Alizarincianina 3 R, bordeaux di alizarina	Rosso-scuro tiogene, ecc.	Violantrene o violetto indantrene

a un poco più bruna per riduzione con l'idrosolfito B X.

Il colore è tolto: **Colore acido** (*o azzurro di Prussia*)		Il colore non è tolto. Bollire ¼ di minuto con soda caustica salata, lavare con acq							
		Il colore è tolto completamente o quasi, dando un estratto acido colorato che precipita col tannino: **Colore basico** (su tannino o altro mordente) o **Colore basico su mordente** Si aggiunga fluoruro di cromo all'estratto.					Non si ottiene u		
L'estratto è incoloro ma diventa azzurro acidificando. Trasportato su lana, l'azzurro è decolorato con l'idrosolfito A, e riappare col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*	L'estratto è incoloro e rimane tale acidificando. Con $Fe\,Cl_3$ dà un precipitato azzurro	Non precipita: **Colore basico**. Trasportare su lana e bollire con idrosolfito AX			Precipita: presenza di *Cr* nelle ceneri: **Colore basico per mordente**. Bollire il campione con idrosolfito B X		Decolorazione il colore no all'aria nè col persolfato: *azoico*. Bollire con soluz sapone in presenza di bianco mercerizzato		
		Decolorazione. Il colore torna all'aria: *Gruppo dell'azina, ossazina o tiazina*	Il colore diventa rosso, innanzi di sparire. All'aria torna violetto o azzurro: *Colore azoico della safranina*	Decolorazione. Il colore non torna all'aria, ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*	Decolorazione. Il colore torna all'aria: *Gruppo della ossazina*	Lenta decolorazione. Il colore torna solo col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*	Il cotone è tinto: **Colore salino**. Ricerca di *Cr* e *Cu* nelle ceneri		
							Assenza di *Cr* o *Cu*: *Colore salino azoico*	Presenza di *Cr* o *Cu*. *Colore salino azoico, trattato dopo tintura*	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Azzurro dianile brillante, azzurro cielo brillante, azzurri solubili, clorazolo, azzurro brillante, azzurro isamina, azzurro betamina	Azzurro di Prussia	Azzurri: metilene, nuovo metilene, nilo, capri, metafenilene, meldola, basilea, cresile, rodulina, nitroso. Indazina, azzurro solido, ecc.	Azzurri: indoina, janus, naftindone, diazina, ecc.	Azzurri: vittoria, notte, turchese. Setocianina, ecc.	Gallocianina, azzurri: celeste, pruno, gallamina, corcina, ultracianina, cianina moderna, ecc.	Azzurro al cromo	Azzurri delle serie: diamina, benzo, congo, colombia, clorazolo, dianile, ossamina, cicago, ecc.	I precedenti trattati con sali di rame o di cromo	

Col. 1: L'azzurro alcalino tinto su mordente di tannino e di stagno è tolto solo in parte dall'NH_3 diluita, e

ri su cotone.

oniaca diluita 1 %.

cqua salata e bollire per un minuto con acqua acidulata con una o due goccie di acido formico diluito 1 : 100

olorato precipitabile dalla soluzione di tannino. Bollire il campione in esame con idrosolfito BX

	razione o ingiallimento. Il colore torna aria: *Gruppo dell'azina, ossazina, tiazina daco o indigoidi.* Saggio con acetato di nbo		Il colore passa al giallo verdastro, che può essere diazotato e sviluppato in rosso col β naftolo: *Colore azoico della primulina*	Colore non cambiato o cambiato in nuanza, divenendo, ad esempio, più bruno o più scuro, ecc.; il colore primitivo ritorna all'aria. *Colore di antracene su mordente o colorante a tino derivato dall'antracene* (anche *oltremare*). Bollire con acido formico 90%			
	Non si svolge H_2 S. Scaldare la fibra con cura in tubo da saggio a secco			Colore tolto. *Al* nelle ceneri. Saggio con acetato do *Pb*		Il colore non cambia molto. Prova delle ceneri per il *Cr*	
uzione H_2 S: *ori zolfo*	Produzione di vapori violetti: *Colori indigoidi*	Nessun svolgimento di vapori colorati. *Cr* nelle ceneri: *Colori tiazina o ossazina su mordente* (che non vengono a cadere nella colonna 6)		Produzione di H_2 S	Non si svolge H_2 S: *Colore di alizarina su Al*	Presenza di *Cr*: *Colore di alizarina su cromo*	Assenza di *Cr* *Colore a tino derivato dall'antracene*
1	12.	13	14	15	16	17	18
Azzurri: indaco, katigene, diogene, phogene, sulfur, auroni, ecc.	Indaco (naturale o sintetico), indaco M L, B 2 B, 4 B, 5 B, 6 B, e T, azzurro ciba, bromoindaco F B	Azzurro di alizarina brillante, azzurro delfino, gallofenina, gallocianina, azzurro gallamina, pruno, ultracianina, cianina moderna, azzurro celestino	Primulina sviluppata con etere della naftilamina	Oltremare	Alizarincianine o azzurri di antracene su mordente di *Al*, azzurri erganone	Azzurro di alizarina, alizarincianine o azzurri di antracene su mordente di *Cr*	Azzurri indantrene, azzurri algolo

è incolora.

Bollire con

Il colore è tolto: **Colore acido.** Il colore trasferito su lana, scompare con l'idrosolfito AX e riappare col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*	Il colore non è tolto. Bollire ½ minuto con soda							
	Il colore è tolto completamente o quasi, dando un estratto acido colorato che precipita col tannino: **Colore basico.** (su tannino o altro mordente) o **colore basico per mordente.** Aggiungere fluoruro di cromo all'estratto				Non si ott			
	Non precipita: **Colore basico.** Trasportare su lana e bollire con idrosolfito AX			Precipita. *Cr* nelle ceneri. Il campione si decolora con idrosolfito BX. Il colore non torna all'aria, ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*	Decolorazione: il colore non torna all'a col persolfato: *Azo-* o *Nitroso- colori.* I con soluzione di sapone e cotone l mercerizzato:			
	Decolorazione. Il colore torna per esposizione all'aria: *Gruppo della azina, ossazina* o *tiazina*	Il colore diventa rosso prima di sparire. All'aria ritorna violetto o verde: *Gruppo azoico della safranina*	Decolorazione. Il colore non torna all'aria ma col persolfato: *Gruppo del trifenilmetano*		Il cotone bianco è tinto: **Colore salino.** Ricercare nelle ceneri *Cu* e *Cr*		Il cotone bianc è tinto. Bolli acido cloridric	
					Assenza di *Cu* o *Cr*: *Colore salino azoico*	Presenza di *Cu* o *Cr*: *Colore salino azoico trattato dopo tintura*	Colore distrutto. Presenza di *Fe* nelle ceneri: *Gruppo nitroso*	Ne dec zi *Cr* ce *C azo mo*
1	2	3	4	5	6	7	8	
Verdi acidi, verde guinea, verde nettuno, verde naftalina, verde agalma	Verde solido M, verde metilene, verde azina, verde capri, ecc.	Verde janus, verde diazina, ecc.	Verdi: brillante, malachite, metile, vittoria. Setoglaucina, verde solido nuovo, ecc.	Verde al cromo	Verdi: diamina, benzo, colombia, cloramina, ecc.	I precedenti trattati con sali di rame o di cromo	Verdi: di russia, solido O, vapore, alsazia; gambine, diossina, ecc.	

Col. 8.: I verdi del gruppo nitroso (*Gambine*, ecc.) possono diventare neri per riduzione, se l'idrosolfit

otonè.

diluita 1 %.

lavare e bollire a due riprese con acido formico diluito 1%.

acido colorato precipitabile dalla soluzione di tannino. Bollire con idrosolfito B X:

orazione. Il e torna al- 1: *Gruppo azina, os- a, o tiazi-* Saggio con tato di *Pb*		Il colore si cambia in giallo verdastro; all'aria non ritorna verde, può essere diazotato e sviluppato in rosso con β naftolo: *Gruppo azoico della primulina*	Il colore non cambia, o cambia in rosso, bruno, azzurro ecc. Ricercare nelle ceneri cromo e nichelio							Il colore passa al giallo. Il colore primitivo ritorna all'aria: *Colori indigoidi*
			Le ceneri contengono *Cr* o *Ni: Colore di antracene su mordente*				Assenza nelle ceneri di *Cr* o *Ni: Colore a tino derivato dall'antracene*			
	Non si svolge H_2S: *Colore della ossazina o tiazina su mordente*		Il colore ridotto è rosso-brunastro. Torna verde col persolfato, ma non all'aria. Bollendo con *HCl* 1 : 20 soluzione verde brillante	Il colore ridotto è bruno. La tinta verde torna all'aria. Bollire con *HCl* 1 : 20			Il colore ridotto è oliva-brunastro. Svolgimento di H_2S nel saggio all'acetato di *Pb*	Il colore ridotto è marrone scuro. Il colore verde torna all'aria	Il colore ridotto è azzurro. La tinta verde torna all'aria	
				Il colore non cambia. Soluzione incolora. *Cr* nelle ceneri	Il colore della fibra diventa grigio. La soluzione è rossa. *Ni* nelle ceneri	Colore della fibra piùpallido. Soluzione giallo brunastra				
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	Verde gallanile, indalizarina, ecc.	Primulina sviluppata con amidodifenilamina	Alizarinviridina, alizarinviridina brillante, verde di alizarinciania	Verde d'alizarina S su mordente di *Cr*	Verde d'alizarina S su mordente di *Ni*	Ceruleina, verde di antracene	Olivantrene o oliva indantrene	Viridantrene o verde indantrene, verde scuro leucol B	Verde algolo	Verde ciba, verde elindone

sufficientemente acido (formazione di *F e S*).

TABELLA LXXVI.

Coloranti

Bollire con

Il colore è tolto: **Colore acido** Trasportato su lana si decolora permanentemente con idrosolfito AX: *Gruppo azoico*	Il colore è tolto dando un estratto acido che precipita col tannino: **Colore basico** Trasportato su lana, si decolora permanentemente con l'idrosolfito A X *Gruppo azoico*	Il colore non è tolto. Bollire ½ minuto con soda					
		Non si ottiene un estratto acido					
		Decolorazione. Il colore non torna all'aria nè col persolfato: *Gruppo azoico* e co *nerali*. Bollire con soluzione di sapone in presenza di cotone bianco merceri					
		Il cotone bianco è tinto: **Colore salino** Cercare *Cr* e *Cu* nelle ceneri		Il cotone bianco non si tinge. Bollire con piri			
				Il colore è tolto: *Colore azoico insolubile*. Cercare il *Cu* nelle ceneri		Il colore non è tolto: *minerale*. Trattare solfito sodico a fre	
		Assenza di *Cr* o *Cu*: *Colore salino azoico*	Presenza di *Cr* o *Cu*: *Colore salino azoico trattato dopo tintura*	Assenza di *Cu*	Presenza di *Cu*	Decolorazione	N si ve decolo
1	2	3	4	5	6	7	8
Bruno solido, bruno naftilamina, bruno acido, ecc.	Bruno bismarck, bruno janus, bruno al tannino, ecc.	Bruni delle serie: diamina, benzo, congo, dianile, colombia, di hesse, ossamina, toluilene, clorazolo	I precedenti trattati con sali di cromo o di rame	Bruno para (crisoidina e paranitroanilina), bruno di benzidina, bruno di toluidina	Cattù di paranitroanilina (rosso para ramato)	Bronzo di manganese	Camoscio di ferro, khaki (ossidi di *Cr* e *Fe*)

Col. 8.: Il camoscio di ferro e il khaki possono divenire neri per riduzione, se l'idrosolfito B X è insufficie

1 cotone.

iaca diluita all'1%.

ata, lavare e bollire a due riprese per un minuto con acido formico diluito 1%

cipitabile dalla soluzione di tannino. Bollire con idrosolfito BX:

Si decolora: il colore primitivo ritorna all'aria: *Gruppo degli indigoidi*	Il colore volge al giallo-verdastro e può essere diazotato e sviluppato in rosso col β naftolo: *Colore azoico della primulina.*	Il colore non cambia o cambia solamente in nuanza, diventando più scuro, più pallido o più giallo, ecc. Saggio con l'acetato di *Pb*.				
		Svolgimento di H S: *Colore allo zolfo*	Non si svolge H_2S. Ricercare *Cr* e *Cu* nelle ceneri:			
			Cr o *Cu* (o ambedue) presenti: **Colore su mordente**. Bollire con *H Cl* 1 : 20			Assenza di *Cr* e *Cu*: *Colore a tino derivato dall'antrachinone*, ecc.
			Colore tolto completamente	Colore poco o nulla tolto. Bollire con soda caustica 10%		
				Fibra e soluzione violetto smorto	Soluzione bruna, fibra immutata	
9	10	11	12	13	14	15
Bruno elindone G, bruno ciba, bruno tioindaco	Primulina sviluppata con la metafenilendiamina, terra cotta, ecc.	Cattù immedial, bruni: katigene, pirogene, tiogene, cross-dye, ecc.	Antragallolo, bruno d'antracene, bruno d'alizarina	Aranciato di alizarina su mordente di *Cr*, rosso di alizarina o porporina su *Cr*	Catecù	Marrone indantrene, bruno algol, bruni leucol, bruno cibanon, bruno paramina, (p-fenilendiamina ossidata sulla fibra)

do (formazione di *Fe S*).

TABELLA LXXVII.

Coloranti ner

Bollire con am

Il colore è tolto: **Colore acido** Trasferito su lana, per ebollizione con idrosolfito AX, è decolorato in modo permanente: *Gruppo azoico*	Il colore non è t				
	Il colore è tolto			Il colore non è tolto o lo è solt	
				Molto colore è tolto e l'estratto aci precipita col tannino: **Colore b sico.** Trasferire su lana e bollire c idrosolfito AX	
	Fibra e soluzione incolore	Soluzione arancia ta. Presenza di *Fe* nelle ceneri	Soluzione rossa. Presenza di *Cr* nelle ceneri	Decolorazione. Il colore torna all'aria: *Gruppo della azina, ossazina* o *tiazina*	Il colore diviene rosso prima di scomparire. All'aria torna violetto o azzurro-violett *Gruppo azoico della safranina*
1	2	3	4	5	6
Neri naftolo, neri naftilamina, nero palatino, ecc.	Tannato di ferro	Nero al campeggio su mordente di ferro	Nero al campeggio su mordente di cromo, nero ridotto	Grigio metilene, grigio metilene nuovo, grigio solido nuovo, nigrosina, ecc.	Nero janus, grigio janus, grigio diazina

(1) Il nero al cromo (*By*) diviene bruno-chiaro per riduzione con l'idrosolfito B X; con persolfato il colore diven
Col. 13: Il nero di alizarina S (M) riappare rapidamente dopo riduzione e dà la reazione dei colori allo zolfo co

su cotone.

diluita 1%.

con acido cloridrico diluito (1:5)

ente. Bollire 1 minuto con soda caustica salata, lavare e bollire con acqua e con acido cloridrico diluito (1:20)

Non si ottiene un estratto acido colorato precipitabile col tannino. Bollire con l'idrosolfito BX (1)

	razione. Il colore non torna al- nè col persolfato: *Gruppo azoi-* bollire con soluzione di sapone esenza di cotone bianco mer- zato			Il colore non cambia o è solo variato in nuanza, diventando bruno, marrone, ecc.					
	ne bianco è tinto. ca di *Cr* o *Cu* nel- ieri		Decolorazione. Il colore ritorna all'aria. Si svolgono vapori violetti scaldando il campione a secco in tubo da saggio: *Colori indigoidi*	Il colore ridotto è bruno, ma torna rapidamente nero all'aria: *Gruppo dell'azina, ossazina,* o *tiazina.* Prova con l'acetato di *Pb*		Il colore ridotto è bruno, ritorna lentamente e imperfettamente nero all'aria; rapidamente con persolfato. Presenza di *Cr* nelle ceneri: *Colore naftalinico su mordente*	Il colore non cambia o varia molto poco per riduzione: *Gruppo dell'antracene.* Ricerca del *Cr* nelle ceneri		
nza o *Cu:* salino ico	Presenza di *Cr* o *Cu:* *Colore salino azoico trattato dopo tintura*	Il cotone bianco non è tinto. Il colore è tolto per ebollizione con piridina: *Colore azoico insolubile*		Si svolge H_2S. La fibra diviene incolora o colore camoscio pallido per ebollizione con la soluzione di ipoclorito di calcio: *Colore allo zolfo*	Non si svolge H_2S. La fibra diventa bruno - rossastra per ebollizione con la soluzione di ipoclorito di calcio: *Un nero d'ossidazione*		Presenza di *Cr:* *Colore d'antracene su mordente*	Assenza di *Cr:* *Colore a tino derivato dall'antracene*	
	8	9	10	11	12	13	14	15	
Diazonero, nero diaminogeno, ecc. (sviluppati o copulati)	I precedenti trattati con sali di rame o di cromo	Nero azoforo, ecc.	Grigio ciba G e B	Neri: immedial, katigene, pirogene, tiogene, tionol, pirol, cross-dye, sulfur, ecc.	Neri: al prussiato, d'anilina antico, d'anilina in bagno unico, di anilina a vapore, difenilico	Naftazarina S, nero di alizarina S, nero-azzurro di alizarina S W, naftomelano	Nero di alizarincianina, nero-azzurro di alizarina B	Grigio indantrene, nero indantrene, nero cibanon, nero elindone	

scuro, ma non torna nero.

stannoso. Questo suo comportamento può indurre a farlo comprendere nella Col. 11.

8. Determinazione quantitativa dell'indaco sulle fibre. – La determinazione quantitiva dell'indaco sulle fibre può effettuarsi coi seguenti metodi:

a) Su lana. (Metodo di Green, Gardner, Lloyd e Frank) (1).

L'indaco viene estratto con piridina, ad una temperatura corrispondente approssimativamente a quella di ebollizione del solvente, in estrattore di Lloyd, rappresentato nella fig. 113. Questo estrattore è costituito da un manicotto esterno *D* internamente al quale viene adattato un tubo *A* contenente il tessuto o il filato in esame. Il manicotto *D* viene poi congiunto in basso col pallone *B* contenente il solvente e in alto con un condensatore ad aria o ad acqua C. Il tubo interno *A* può essere di tre forme diverse *a*), *b*), *c*); si impiega l'una o l'altra di esse a seconda che si presta meglio per il tipo di prodotto in esame. La forma *c*) è la più usata, essendo quella che si presta per la maggior parte dei tipi di tessuti. Le forme *b*) e *c*) portano saldate alla loro superficie esterna alcune palline di vetro in modo da permettere il passaggio dei vapori di piridina.

Fig. 113.

La determinazione viene effettuata nel modo seguente: Gr. 3 a 15 del campione in esame e cioè un peso tale che approssimativamente contenga gr. 0.03 a 0.10 di indaco vengono messi con cura nel tubo interno *A* senza comprimerli. Nel caso di tessuti molto follati e spessi è bene di ridurli, prima ancora di pesarli, in piccoli pezzetti. Qualora si impieghi il tubo interno *A* di forma *c*) si mette innanzi tutto in fondo ad esso un poco di lana bianca o di cotone e quindi si dispone in esso il campione in esame in modo tale che il passaggio del solvente condensato possa avvenire poi regolarmente e cioè nè troppo rapido nè troppo lento, ma sibbene in guisa tale che un piccolo strato di liquido ricuopra sempre il campione in esame.

Il pallone *B* contenente la piridina viene riscaldato su rete metallica o su bagno d'aria. La estrazione si sospende quando la piridina sgocciola incolora, il che richiede un tempo diverso a seconda

(1) A. G. Green: *The analysis of Dyestuffs*, 1916, pag. 79 e seg.

del tipo del prodotto in esame. In genere sono sufficienti due ore di estrazione; nel caso di tessuti spessi o molto follati ne occorrono anche quattro. In questi ultimi casi è talvolta opportuno di sospendere momentaneamente la estrazione dopo un'ora, rimuovere il campione nel tubo *A* e ricominciare la estrazione.

Terminata la estrazione, si distilla l'estratto piridinico fino a ridurlo a circa 20 o 30 cm.^{3}. Questo residuo della distillazione si lascia raffreddare; in questo modo una gran parte dell'indaco si separa sotto forma cristallina di colore bronzeo. Per completare la sua precipitazione si aggiungono 100 cm.^{3} di alcool al 50%, si scalda fino alla ebollizione e si filtra attraverso un crogiuolo di Gooch preparato con carta da filtro o amianto, oppure attraverso un tubo di vetro contenente lana di vetro. In ogni caso il filtro da impiegarsi si deve innanzi tutto lavare accuratamente cogli stessi liquidi che sono qui appresso indicati per lavare l'indaco che sarà raccolto su di esso, quindi seccare a 110° e pesare per conoscere il peso del filtro tal quale. Dopo filtrazione, che di solito richiede pochi minuti, specialmente se fatta in crogiuolo di Gooch, l'indaco raccolto si lava su filtro successivamente con alcool caldo al 50%, con soluzione di soda caustica al 2% calda, con acido cloridrico diluito all'1% caldo, con acqua calda, con alcool e infine con un miscuglio di alcool e etere. Si secca a 110° e si pesa. La differenza fra questo peso e quello del filtro indicherà l'indaco che era presente nel campione sottoposto alla determinazione. L'aspetto dell'indaco estratto è indizio della sua purezza. Esso deve presentarsi sotto forma di polvere cristallina di colore bronzeo, ed essere costituito da puro indaco; se ha un aspetto smorto è indizio di presenza di impurezze.

Un metodo alternato di lavaggio dell'indaco raccolto sul filtro si può ottenere con acido solforico al 20% freddo, poi con soda caustica o ammoniaca al 10% calde e finalmente con acqua e con alcool.

Il dosaggio dell'indaco può esser fatto, oltre che per pesata, anche volumetricamente. In quest'ultimo caso l'indaco estratto e precipitato nel modo suddetto, si raccoglie in crogiuolo di Gooch provvisto di un piccolo strato di amianto. Dopo lavaggio del precipitato con acidi e con alcali nel modo suindicato e dopo di averlo lasciato seccare a 110° C., il crogiuolo è posto in un piccolo bicchiere di vetro contenente 15 a 20 cm.^{3} di acido solforico puro di D = 1.84. Mediante una bacchettina di vetro si ripartisce l'indaco nell'acido. Con altri 10 a 15 cm.^{3} dello stesso acido solforico si lavano le pareti del bicchiere e la bacchettina di vetro e si mette quindi il tutto in stufa a 50-55° C. Si lascia in stufa a quella temperatura per il tempo indicato a pag. 684 a proposito della titolazione dell'indaco col metodo al permanganato, attenendosi a quanto

è ivi prescritto. La soluzione solforica dell'indaco viene poi diluita con acqua, portata a volume e infine titolata, seguendo le norme indicate alla pagina suddetta.

La esattezza del metodo di dosaggio dell'indaco, mediante estrazione con piridina nel modo suddetto, non viene diminuita dalla presenza delle altre sostanze coloranti che vengono normalmente impiegate insieme all'indaco nella tintura dei tessuti di lana. Esse o non vengono estratte dalla piridina, o, se estratte, non precipitano poi insieme all'indaco o, se anche precipitano, vengono asportate mediante i lavaggi con acidi, con alcali e con alcool. Solo quando si impiegano insieme all'indaco, come qualche volta si fa per ottenere tinte rossastre, alcuni bromo indaco, questi si verrebbero a considerare come indaco, qualora il precipitato ottenuto dall'estratto piridico fosse determinato per pesata. Se però il dosaggio del precipitato ottenuto dall'estratto piridico si fa, dopo solfonazione con acido solforico conc., per via volumetrica con permanganato potassico, i tetrabromoindaco (azzurro ciba, bromoindaco F B) non vengono solfonati e quindi rimangono così separati.

Altri colori a tino non vengono impiegati in tintoria nè in concomitanza con l'indaco, nè come suoi surrogati; e ciò in vista anche del loro alto prezzo.

b) Su cotone e su lino. – Per la determinazione dell'indaco su cotone e su lino si può impiegare il metodo di estrazione con piridina del Green, già descritto per i prodotti di lana, operando nello stesso modo.

Un altro metodo, che dà pure buoni risultati ed ha il vantaggio di essere più semplice, è il seguente di Knecht (1): 4 gr. del campione in esame, precedentemente tagliati in piccoli pezzetti, si mettono in un bicchiere di vetro o di porcellana nel quale si versano poi 25 cm.^{3} di acido solforico a 61° Bé, e si agita leggermente mantenendo la temperatura a 40° circa fino a che il tessuto è tutto sciolto, il che richiede in generale dai dieci ai quindici minuti.

La soluzione solforica viene portata allora a circa 100 cm.^{3} con acqua, e quindi fatta bollire per pochi minuti finchè l'indaco precipitato è divenuto granulare. Si filtra in crogiuolo di Gooch contenente amianto o sabbia quarzosa ricoperta da uno strato di silice che serve come mezzo di filtrazione e l'indaco così raccolto si lava con ammoniaca diluita calda e poi con alcool. Si secca a 110°-120°; si solfona l'indaco raccolto con acido solforico concentrato riscaldando per un'ora in stufa ad acqua, e infine si titola con permanganato.

I risultati che si ottengono, sia con l'uno che con l'altro di questi due metodi di dosaggio, non sono influenzati dalla presenza di colori basici, salini o allo zolfo, che talvolta si impiegano unitamente all'indaco nella tintura dei prodotti di cotone. I colori a tino, ad eccezione forse del rosso tioindaco e dei bromoindaco, è molto difficile che si impieghino insieme all'indaco nella tintura, a causa del loro alto prezzo. La piridina estrae anche i colori a tino indigoidi, i quali verrebbero quindi ad essere ritenuti come indaco se la de-

(1) *Journ. Soc. of Dyers and Colourists*, 1909, pp. 135, 160.

terminazione venisse fatta per pesata diretta. Se però i precipitati ottenuti nei modi già indicati, sia dall'estratto piridico, sia dalla soluzione solforica del campione in esame, vengono solfonati e titolati con permanganato potassico, solamente l'indaco diviene solubile, mentre il rosso tioindaco e i bromoindaco rimangono indisciolti e non vengono quindi dosati.

Quando si tratta di prodotti di lana o di cotone tinti con indaco e con altre sostanze coloranti, oltre alla determinazione della quantità di indaco che si trova presente in essi, occorre talvolta anche stabilire il relativo effetto di colore dovuto all'indaco e all'altro colorante impiegato (1); come pure si richiede di identificare il colore concomitante e la sua solidità alla luce, al lavaggio, ecc.

Per la identificazione del colore concomitante si procede nel modo indicato nel paragrafo 7 (Ricerca della natura della tinta) tenendo presente quanto fu detto anche a proposito dell'esame delle miscele a pag. 767. Per le prove della resistenza alla luce, al lavaggio, ecc. del colore concomitante, si asporterà innanzi tutto con piridina l'indaco, come già si disse alla pag. 768, e sul campione così spogliato dell'indaco si faranno i saggi che verranno indicati nel seguente paragrafo.

9. Ricerca della resistenza della tinta su fibre. – La resistenza della tinta su fibre alla luce, al lavaggio, allo strofinamento, ecc. viene determinata mediante le seguenti prove, e riferita poi a quella che presentano le tinte ottenute con un procedimento di tintura stabilito, su fibra corrispondente a quella in esame, e mediante impiego di alcuni coloranti di composizione chimica nota. I gradi di resistenza per ogni prova arrivano talvolta fino a cinque e in qualche caso anche a otto e sono indicati con numeri romani. Il primo rappresenta il meno resistente, l'ottavo il più resistente.

Per quanto riguarda le tinte tipiche relative ai singoli gradi di resistenza per ogni prova e il modo di preparazione di ciascuna di esse, esistono delle norme concordate fra associazioni industriali e fabbriche di colori onde venire ad una unificazione dei criteri per designare la solidità nella tinta e nella stampa (2).

Si riportano qui appresso le varie prove da farsi ed il modo con cui esse si debbono eseguire, accennando i diversi gradi di solidità per ciascuna prova.

a) Su cotone.

1. *Resistenza alla luce.* – Le prove devono essere eseguite sotto vetro e all'aperto e sono sempre relative alla durata della esposizione e all'epoca in cui la prova viene fatta.

La prova sotto vetro si fa nel modo seguente: Un pezzo del campione in esame si distende sopra apposito telaino di legno, si ricuopre con un cartone bianco da una faccia e nero dall'altra, nella cui parte centrale fu praticato un foro circolare di circa otto centimetri di dia-

(1) A. G. Green: *The analysis of Dyestuffs*, 1916, pag. 85 e seg.
(2) *Ind. tessile e tintoria*, 1914, pag 62 e seg.

metro, mettendo la parte nera del cartone a contatto del campione in esame. Si ricuopre il cartone con un vetro e si espone alla luce in luogo aperto, ma protetto dalle intemperie.

Per la prova all'aperto si involge un pezzo del campione per metà in carta nera e si espone alla luce in luogo aperto e protetto dalle intemperie.

In ambedue i casi si osserva ogni 7 o 8 giorni, per il periodo di un mese, il colore della parte scoperta del campione confrontandolo con quello della parte coperta. In questo modo si potrà stabilire il grado di resistenza alla luce della tinta del campione in prova.

Qualora si facciano prove di confronto contemporanee e nelle stesse condizioni di esperienza con i campioni di cotone tinti coi coloranti tipici suaccennati, si potrà vedere a quale degli otto gradi tipici di resistenza più si avvicina la tinta del campione in esame.

In qualche caso, ad esempio per forniture in base a capitolati, la prova viene fatta di confronto con un campione preso espressamente come tipo del prodotto da fornire.

2. *Resistenza al lavaggio ed alla ebollizione del cotone tinto rispetto al cotone bianco.* – *a*) Il campione, intrecciato con eguale quantità di cotone bianco, digrezzato, viene trattato per mezz'ora in un bagno (50 volte il peso del campione) formato da una soluzione di sapone di Marsiglia contenente gr. due di sapone per litro, e mantenuto a 40° C. Viene poi, per dieci volte levato dal bagno, arrotolato fra le dita, immergendolo ogni volta di nuovo nel bagno; infine viene lavato e asciugato. I gradi di resistenza in questa prova vengono classificati come segue: I, la tinta diventa un poco più chiara, il cotone bianco si tinge; II, tinta inalterata, il cotone bianco rimane tinto poco o niente.

b) Il campione, intrecciato con uguale quantità di cotone bianco digrezzato, si fa bollire per mezz'ora in una soluzione di gr. 3 di sapone di Marsiglia e gr. 3 di soda calcinata per litro; si fa raffreddare poi il bagno fino a 40° e si lascia il campione a questa temperatura per mezz'ora e quindi si tratta come in *a*). I gradi di resistenza in questa prova sono così classificati: III, le tinte diventano leggermente più chiare, il cotone bianco viene tinto solo debolmente; IV, le tinte rimangono invariate, il cotone viene colorito solo debolmente; V, le tinte rimangono inalterate, il cotone resta bianco.

3. *Resistenza all'acqua.* – Il campione viene intrecciato con cotone bianco digrezzato, lana zefir lavata e seta bianca, in modo che per ogni due parti di materiale tinto ve ne sia una di bianco. Si mette per un'ora in acqua distillata a 20° C (40 volte il peso del campione), si spreme e si asciuga. I gradi di resistenza in questa prova sono classificati come segue: I (con un solo trattamento), tinta impallidita, bianco

tinto; III (con un solo trattamento), tinta e bianco inalterati; V (con 3 trattamenti consecutivi), tinta e bianco inalterati.

4. *Resistenza allo sfregamento.* – Il campione si soffrega 10 volte su e giù energicamente con un pezzo di tessuto di cotone bianco, mantenuto teso fra le dita e si osserva poi se il cotone bianco rimane tinto e in che grado. Per questa prova non si sono stabiliti dei tipi.

5. *Resistenza al ferro caldo.* – Il campione si cuopre con un tessuto fino di cotone bianco non apparecchiato, inumidito con acqua distillata; si stira con un ferro caldo finchè il tessuto di cotone è asciutto. Il ferro deve essere caldo in modo tale che passato sopra un pezzo di tessuto di lana, questo cominci a bruciare leggermente. I gradi di resistenza in questa prova sono classificati come segue: I, tinta alterata, cotone bianco tinto; III, tinta alquanto alterata, cotone bianco intatto; V, tinta e cotone bianco invariati.

6. *Resistenza allo zolfo.* – Il campione viene intrecciato con lana zefir bianca lavata, bagnata con una soluzione di 5 gr. di sapone di Marsiglia in un litro di acqua, si spreme e si lascia per 12 ore in ambiente pieno di anidride solforosa ottenuta bruciando un eccesso di zolfo. I gradi di resistenza in questa prova sono così classificati: I, tinta alterata, bianco tinto; III, tinta leggermente alterata, bianco inalterato; V, tinta e bianco inalterati.

7. *Resistenza al sudore.* – Il campione si intreccia con eguale quantità di cotone bianco digrezzato, e si lascia per dieci minuti in una soluzione contenente gr. 5 di acetato di ammonio in litri 5 di acqua distillata mantenuta alla temperatura di 80°. C, e quindi si secca senza risciacquare. I gradi di resistenza in questa prova sono così classificati: I, tinta più chiara, bianco fortemente tinto; III, tinta inalterata, bianco tinto; V, tinta e bianco inalterati.

8. *Resistenza agli alcali* (*polvere e fango*). – Si bagna il campione con un liquido preparato nel modo seguente: gr. 10 di calce viva, gr. 10 di ammoniaca al 24%, in un litro di acqua; si spreme e si asciuga senza lavare. I gradi di resistenza in questa prova sono classificati come segue: I, tinta fortemente alterata; III, tinta alquanto alterata; V, tinta inalterata.

9. *Resistenza agli acidi.* – Si bagna il campione in punti diversi con acido solforico al 10%, e con acido acetico al 30% e si confronta il colore con quello di un altro pezzetto del campione bagnato con acqua. I gradi di resistenza in questa prova sono classificati come segue: I, alterazione forte con acidi minerali, debole con acidi organici; III, alterazione forte con acidi minerali, nessuna con acidi organici; V, nessuna alterazione nè con acidi minerali, nè con acidi organici.

10. *Resistenza al cloro.* – Si intreccia il campione con uguale quantità di cotone bianco digrezzato, si bagna in acqua calda, si lascia un'ora in un bagno di ipoclorito di calcio all'1$^0/_{00}$ di cloro attivo preparato di fresco oppure in una soluzione di ipoclorito di sodio contenente un gr. di cloro attivo e gr. 0.3 di soda per litro. Si risciacqua, si acidifica, si lava, si spreme e si asciuga. I gradi di resistenza in questa prova sono classificati come segue: I, con ipoclorito di sodio: tinta più chiara, bianco tinto; con ipoclorito di calcio: tinta molto più chiara, bianco tinto; II, con ipoclorito di sodio: tinta alterata, bianco inalterato; con ipoclorito di calcio: tinta profondamente alterata, bianco invariato; III, tinta alterata (molto più con l'ipoclorito di calcio), bianco invariato; IV, bianco invariato, tinta più chiara col solo ipoclorito di calcio; V, tinta e bianco invariati.

11. *Resistenza alla mercerizzazione.* – Si cuce il campione in esame con cotone imbianchito non apparecchiato, si lascia immerso per 5 minuti in soda fredda a 30° Bé, si lava, si acidifica, si lava a fondo e si asciuga. I gradi di resistenza in questa prova sono classificati come segue: I, tinta leggermente alterata, bianco alquanto tinto; III, tinta inalterata, bianco leggermente tinto; V, tinta e bianco inalterati.

Per le prove di resistenza della tinta dei prodotti di lino, di canapa, di ramiè e di juta non si hanno norme precise come per quelli di cotone. In generale però sui prodotti di lino, di canapa e di ramiè si fanno, procedendo in modo simile a quello descritto, gran parte delle prove indicate per i prodotti di cotone. Per i prodotti tinti di juta ci si limita generalmente a provare se essi sopportano l'azione dell'acqua senza stingere.

b) Su lana.

1. *Resistenza alla luce.* – La prova si fa come per il cotone. Si danno anche in questo caso otto gradi di resistenza.

2. *Resistenza al lavaggio di lana tinta, rispetto alla lana ed al cotone.* – La prova si fa in due modi: *a*) Si intreccia il campione in esame con uguali quantità di lana zefir bianca lavata e di cotone bianco lavato, si tratta per ¼ d'ora a 40° in un bagno (50 volte il peso del campione) contenente per ogni litro gr. 10 di sapone di Marsiglia neutro e gr. 0.5 di soda calcinata; si spreme quindi a mano e si risciacqua; *b*) Si procedecome in *a*), ma scaldando a 80°.

I gradi di resistenza rispetto alla lana in questa prova vengono classificati nel modo seguente: I (trattamento *a*), forte alterazione della tinta, lana bianca fortemente tinta; II (trattamento *a*), nessuna alterazione della tinta, bianco non tinto; V (trattamento *b*), nessuna alterazione della tinta, bianco poco o niente tinto. I gradi di resistenza in questa prova rispetto al cotone, sono classificati come segue: I (trattamento *a*), il cotone bianco resta fortemente tinto; III (trattamento *a*), il bianco non viene tinto; V (trattamento *b*), il bianco non viene tinto.

3. *Resistenza all'acqua.* – La prova si effettua come per i tessuti tinti di cotone, ma lasciando immerso per 12 ore. I gradi di resistenza in questa prova sono classificati come segue: I (con un trattamento), tinta indebolita, bianco tinto; III (con un trattamento), tinta e bianco inalterati; V (con tre trattamenti), tinta e bianco inalterati.

4. *Resistenza allo sfregamento.* – Come per il cotone.

5. *Resistenza al ferro caldo.* – Si preme il campione in esame per dieci secondi con un ferro caldo. ma che passato sopra un pezzetto di tessuto di lana non accenni a bruciarlo. I gradi di resistenza in questa prova sono classificati: I, tinta molto alterata, il tono primitivo non ritorna che a poco a poco o incompletamente; III, tinta alquanto alterata, per raffreddamento torna rapidamente il tono primitivo; V, nessuna alterazione.

6. *Resistenza allo zolfo.* – La prova si effettua come per il cotone. I gradi di resistenza in questa prova sono classificati come segue: I. tinta alquanto alterata, bianco leggermente tinto; III, tinta leggermente alterata, bianco intatto; V, tinta e bianco inalterati.

7. *Resistenza al sudore.* – La prova si fa in due modi: *a*) Si bagna il campione in esame con una soluzione di 10 gr. di sale da cucina in acqua distillata e si lascia poi asciugare a temperatura ordinaria. I gradi di resistenza rispetto a questa prova sono così classificati: I, tinta fortemente alterata; III, tinta alquanto alterata; V, nessuna alterazione.

b) La prova si effettua, come per il cotone, con acetato di ammonio, il campione in esame viene però intrecciato con eguale quantità di lana zefir e di cotone bianchi. I gradi di resistenza rispetto a questa prova vengono classificati come segue: I, tinta, al più, leggermente alterata, cotone e lana tinti; III, tinta e cotone inalterati, lana poco tinta; V, tinta, lana e cotone inalterati.

8. *Resistenza agli alcali* (*polvere e fango*). – La prova si effettua come per il cotone. I gradi di resistenza in questa prova vengono classificati così: I, forte alterazione; III, tinta alquanto alterata; V, nessuna alterazione.

9. *Resistenza alla bollitura con acidi.* – Il campione in esame si intreccia con lana zefir bianca, si tratta per un'ora e mezzo a 90°-92° C. in un bagno (70 volte il peso del campione) rappresentato da una soluzione in acqua distillata di bisolfato sodico al 0.25%; dopo di che si lava e si asciuga. I gradi di resistenza in questa prova vengono classificati come segue: I, tinta poco alterata, bianco tinto; III, tinta invariata, bianco poco tinto; V, tinta e bianco invariati.

10. *Resistenza alla follatura.* – *a*) Follone neutro: Il campione in esame si intreccia con uguale quantità di lana o di cotone bianchi, si tratta a 30°. C in un bagno (40 volte il peso del campione) contenente

20 gr. di sapone di Marsiglia per ogni litro di acqua distillata. Si stropiccia il campione colle mani nel liquido, lasciandovelo per due ore, quindi si lava e si asciuga.

b) Follone alcalino: Trattamento come in *a*), però a 40° C. e con un bagno contenente 20 gr. di sapone di Marsiglia e 5 gr. di soda Solvay per ogni litro di acqua distillata.

I gradi di resistenza in queste prove vengono classificati come segue: Rispetto alla lana bianca: I (trattamento *a*), tinta alterata, lana tinta; II (trattamento *a*), piccola alterazione della tinta, lana tinta; III (trattamento *a*), tinta pochissimo o punto alterata, bianco inalterato; IV (trattamento *b*), nessuna alterazione della tinta, bianco poco tinto; V (trattamento *b*), nessuna alterazione nè della tinta, nè del bianco. Rispetto al cotone bianco: I (trattamento *a*), cotone bianco fortemente tinto; II. (trattamento *a*), cotone bianco poco tinto; III (trattamento *a*), cotone bianco non tinto; IV (trattamento *b*), cotone bianco pochissimo tinto; V (trattamento *b*), cotone bianco non tinto.

11. *Resistenza alla carbonizzazione.* – Il campione si lascia per mezz'ora in acido solforico a 5° Be′, si spreme e si asciuga per un'ora a 80° C. Si lava per ¼ d'ora con una quantità 200 volte maggiore di acqua distillata e poi si spreme; o si tratta per ¼ d'ora con una soluzione di soda al 2°/₀° e poi si lava a fondo. I gradi di resistenza in questa prova sono così classificati: I, tinta fortemente alterata; III, piccola alterazione della tinta; IV, nessuna alterazione della tinta.

12. *Resistenza all'acqua marina.* – Si intreccia il campione in esame con uguale quantità di lana bianca e si lascia immerso per 24 ore in un bagno contenente gr. 30 di sale e gr. 6 di cloruro di calcio per litro. I gradi di resistenza in questa prova vengono così classificati: I, tinta poco alterata, bianco fortemente tinto; III, tinta pochissimo alterata, bianco poco tinto; V, tinta e bianco invariati.

c) Su seta. – Per la seta non si hanno norme precise per la ricerca della resistenza della tinta, come si hanno invece per il cotone e per la lana. Di solito per i prodotti serici tinti si effettuano le prove seguenti:

1. *Resistenza alla luce.* – Come per il cotone.

2. *Resistenza all'acqua.* – La seta tinta, secca, si mantiene per alcuni giorni immersa nell'acqua distillata, e poi si osserva se la tinta si è alterata.

3. *Resistenza al sapone.* – La seta tinta si intreccia con lino o con cotone bianco, si immerge in un bagno di sapone (sapone bianco di Marsiglia 10-15 gr. per litro), scaldato a 40°-45°, per 10 minuti, poi si lava in acqua corrente e si secca.

4. *Resistenza agli acidi.* – Si fa la prova con un bagno contenente 1 cm.³ di acido solforico conc. in 1 litro di acqua, scaldando a circa 40° e all'ebollizione per mezz'ora.

5. *Resistenza all'apparecchiatura.* – Si prova per quei tessuti che si devono sottoporre alla calandratura a caldo o alla macchina a gas per abbruciarne il pelo. Si fa passare il campione, per 4-5 volte, sopra una fiamma, oppure lo si fa scorrere lentamente sulla superficie di un tubo entro il quale passa del vapore d'acqua, e si osserva se avviene alterazione nel colore del tessuto.

10. Ricerca della natura della impermeabilizzazione. - I tessuti si rendono idrofugi o impermeabili in vari modi:

a) Mediante imbibizione con sostanze grasse, oleose o catramose (tessuti oliati o incatramati) e simili.

b) Per immersione in bagni appropriati e tali da determinare poi, in seguito a trattamenti speciali, la formazione di composti insolubili sugli elementi che costituiscono il tessuto, in modo da renderlo idrofugo o impermeabile (impermeabilizzazione all'acetato di alluminio o di rame, al tannato di alluminio, con saponi grassi o resinosi di alluminio o di rame o di ferro; con acidi grassi).

c) Mediante spalmatura di una strato di gomma elastica sopra una o su ambedue le faccie del tessuto; oppure riunendo fra loro due tessuti mediante uno strato di gomma elastica (tessuti gommati).

d) Spalmando una od ambedue le faccie di un tessuto con uno strato di una massa pastosa, suscettibile di essiccarsi in un tempo relativamente breve, a base di sostanze cerose o paraffiniche o di olî essiccativi; oppure a base di miscugli i più svariati di dette sostanze con gomma elastica, resina, olio di ricino, gesso, solfato di bario, caolino, talco, ossido di ferro, nero fumo, ecc. (tessuti incerati e simili).

e) Ricuoprendo una od ambedue le faccie di un tessuto con uno strato uniforme più o meno spesso a base di nitrocellulosa e canfora addizionate talvolta con olio di ricino e con sostanze coloranti del catrame oppure con sostanze tali da impartire un aspetto opaco, quali, ad esempio, l'ossido di zinco, il bianco minerale (tessuti pegamoidati e simili).

Per la ricerca della impermeabilizzazione si deve innanzi tutto rivolgere l'attenzione ai caratteri esteriori del tessuto in esame. Se la impermeabilizzazione fu ottenuta con i processi accennati in *a*) e in *b*), i tessuti presentano più o meno chiaramente i fili di catena e di trama che li costituiscono e appare anche il loro intreccio; se invece la impermeabilizzazione fu ottenuta con i processi accennati in *c*), in *d*) e in *e*) lo strato di intonaco che ricuopre una od ambedue le faccie impedisce di poter distinguere i fili che concorrono a formare il tessuto e conseguentemente il loro intreccio. Unica apparente eccezione, sotto questo riguardo, fanno i tessuti impermeabili ottenuti per sovrapposizione di due tessuti tenuti insieme da uno strato interno di gomma elastica. Oltre l'aspetto, anche l'odore può servire di indizio sul genere

di impermeabilizzazione; riesce infatti evidente l'odore di gomma elastica nei tessuti gommati e quello di catrame nei tessuti incatramati, come pure si avverte di solito, se preparati di recente, l'odore di canfora nei tessuti pegamoidati, specialmente qualora vengano stropicciati fra le dita.

Dopo di questo esame sommario dei caratteri esteriori del tessuto si procede all'esame chimico. Bisognerà però distinguere i casi seguenti:

I. TESSUTI IL CUI APPARECCHIO NON IMPEDISCE DI VEDERE I FILI DI TRAMA E DI CATENA E IL LORO INTRECCIO (oliati, incatramati, impregnati di grasso di lana o di acidi grassi, impermeabilizzati all'acetato di alluminio o di rame o al tannato di alluminio, con saponi o con resinati di alluminio, di rame o di ferro).

a) Un pezzo del tessuto in esame si fa bollire a ricadere successivamente con etere, con tetracloruro di carbonio, con benzolo, con alcool, arrestandosi qualora si avverta che in uno dei trattamenti suddetti sia passata in soluzione la sostanza impermeabilizzante. Di questo ci si assicurerà ricercando se il pezzo di tessuto trattato nel modo suddetto e ben asciugato all'aria, ha perduto totalmente o almeno in parte la sua impermeabilità, come pure evaporando a b. m. in capsula di porcellana l'estratto ottenuto ed esaminando il residuo della evaporazione. Questo dovrà nel caso affermativo, essere costituito da olio o da grasso, o da catrame o da acidi grassi.

b) Se nei saggi suddetti si ebbero risultati negativi, si incenerisce un altro pezzo di tessuto e in base al colore e al comportamento all'analisi chimica delle ceneri ottenute si concluderà sulla eventuale presenza in esse di quantità apprezzabili di alluminio, di rame o di ferro. Si fa quindi bollire un altro pezzo di tessuto con etere acidificato con acido cloridrico; il liquido acido che così si ottiene si mette in separatore e si raccolgono a parte lo strato acido e lo strato etereo. Nel primo si conferma la eventuale presenza dell'alluminio, del rame o del ferro precedentemente riscontrati nelle ceneri; il secondo si evapora a b. m. in capsula di porcellana e il residuo che, eventualmente così si ottiene, si esamina allo scopo di ricercare se è costituito da acidi grassi o da resina o da tannino. Nei casi affermativi in ambedue le ricerche, se ne concluderà che la impermeabilizzazione fu ottenuta con sapone o con resinato di alluminio, o di rame, o di ferro, o con tannato di alluminio. Se poi, nell'esame delle ceneri e del liquido acido si riscontrò presenza di rame o d'alluminio e nella evaporazione dello strato etereo non si ottenne un residuo apprezzabile, se ne concluderà che la impermeabilizzazione fu ottenuta a base di acetato di alluminio o di rame. In ambedue i casi il pezzo del tessuto trattato nel modo suddetto avrà perduta totalmente o almeno in parte la sua impermeabilità.

2. Tessuti ricoperti da una o da ambedue le faccie da uno strato di intonaco che nasconde i fili di trama e di catena e il relativo intreccio (gommati, pegamoidati, resi impermeabili con oli fortemente essiccativi).

a) Per quanto riguarda i tessuti gommati questi presentano un odore e un aspetto così caratteristici che bastano, di regola, da soli a riconoscerli. Qualora si desideri asportare lo strato di gomma, per mettere, ad esempio, a nudo il tessuto allo scopo di ricercare la natura della fibra che lo costituisce o di determinare le fibre che concorrono a formarlo, si opera nel modo seguente:

Si tiene imbevuto per circa un'ora un pezzo del tessuto con un miscuglio a parti uguali di benzolo e di essenza di trementina. Lo strato gommato si ammorbidisce e si rigonfia, in modo che riesce facile di asportarlo raschiandolo con un coltello. Allo scopo di completarne l'asportazione si immergerà poi ripetutamente il tessuto nel suddetto solvente caldo e rinnovato di tanto in tanto.

b) Per confermare che si tratta di tessuto pegamoidato, il cui aspetto e odore già avrà messo di solito sull'avviso, si procede nei modi seguenti:

1. Se si tratta di tessuti pegamoidati non tinti, vi si lascia cadere sopra qualche goccia di acido solforico concentrato, in cui sia stata sciolta una piccola quantità di difenilamina: si produrrà una macchia turchina (reazione dei nitrocomposti).

2. Per i tessuti pegamoidati tinti si potranno eseguire i seguenti saggi:

a) Secondo Perrin (1), un pezzetto del tessuto si fa bollire, a ricadere, con 30-40 cm.^{3} di etere acetico; poi si filtra il liquido e vi si aggiunge 4-5 volte il suo volume di cloroformio. La nitrocellulosa precipita così allo stato fioccoso; la si raccoglie su filtro e si caratterizza dal modo di bruciare o trattandola con acido solforico e difenilamina (colorazione turchina). Nel liquido etereo-cloroformico si può ricercare l'olio grasso (per lo più olio di ricino); mentre le sostanze minerali insolubili si possono analizzare a parte. Alcuni tipi di tessuti pegamoidati trattati nel modo suddetto non danno alcun precipitato col cloroformio, però, evaporando il liquido etereo-cloroformico, si ottiene in questi casi un residuo di nitrocellulosa, sotto forma di pellicola lucente, che brucia rapidamente se viene accostato ad una fiamma.

b) Se si immerge per un certo tempo un pezzo di tessuto pegamoidato in un miscuglio di alcool ed etere, lo strato di pegamoide si stacca e passa in soluzione, tranne le sostanze minerali, che si separano al

(1) *Monit. scientif.* 1898, pag. 876.

fondo del recipiente. Evaporando a b. m., dopo filtrazione, il liquido alcoolico-etereo, si ottiene una pellicola lucente di nitrocellulosa, che brucia rapidamente.

Per quanto riguarda i tessuti incerati si deve notare che quelli che vanno oggi in commercio sotto questo nome assomigliano, di solito, soltanto per l'aspetto ai veri tessuti incerati, la fabbricazione dei quali si può dire quasi completamente abbandonata. I tessuti incerati che attualmente si trovano in commercio sono a base di fibre vegetali, ed hanno lo strato di intonaco che li ricuopre formato, di regola, da olii resi fortemente essiccativi, misti, di solito, a sostanze minerali. Questi tipi di tessuti presentano un odore di sostanze oleose. Lo strato di intonaco dei tessuti impermeabilizzati con olii fortemente essiccativi non viene di solito asportato dai comuni solventi. Per asportarlo bisogna far bollire il tessuto con soda caustica al 10% ed alcool. Acidificando poi con acido cloridrico il liquido alcalino così ottenuto si metteranno ni libertà gli acidi grassi, che potranno essere estratti con etere in separatore. Filtrando lo strato etereo si otterranno sul filtro le sostanze minerali impiegate come carica o come colorante, ed evaporando poi a b. m. il filtrato, in capsula di porcellana, si otterrà un residuo costituito da acidi grassi.

11. Ricerca della impermeabilità all'acqua. – L'impermeabilità all'acqua nei tessuti viene provata in vari modi. I risultati che si ottengono sono sempre relativi alla prova a cui il tessuto fu sottoposto.

a) Prova alla borsa. – Si taglia in un punto privo di difetti mezzo metro quadrato di tessuto e si lega per i quattro angoli, mediante spago, ad apposito telaio di legno, in modo d formare una specie di borsa. In questa si versa dell'acqua in modo che se ne formi uno strato di una data altezza, che sta in rapporto all'uso a cui il tessuto dovrà essere adibito. Per certi panni, ad esempio, si suole fare in modo che l'acqua raggiunga nel punto più profondo della borsa 75 millimetri; in altri casi, per tele da vele e da copertoni, si suole raggiungere un'altezza di 100 millimetri. Il tempo di prova è di solito 24 ore, durante il quale, se il tessuto fu bene impermeabilizzato, l'acqua non deve essere sgocciolata attraverso ad esso. Un semplice trasudamento dell'acqua dopo 24 ore sulla faccia inferiore del tessuto in prova non è sufficiente per autorizzare a ritenerlo male impermeabilizzato. Talvolta dopo una prima prova, il tessuto si lascia asciugare e quindi lo si sottopone ad una seconda e anche ad una terza prova.

La prova alla borsa corrisponde bene per ricercare se un dato tessuto presenta dei forellini dipendenti dalla sua lavorazione.

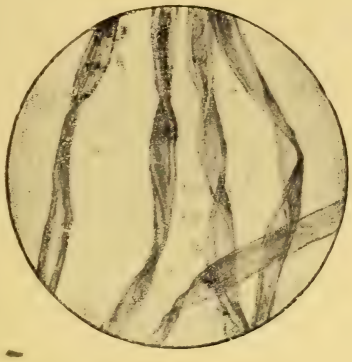

Fig. 76. – Cotone.

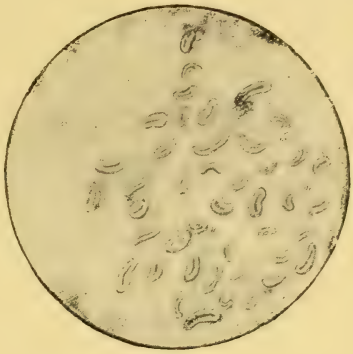

Fig. 77. – Sezioni di cotone.

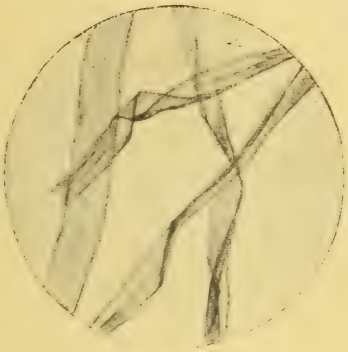

Fig. 78. – Cotone immaturo.

Fig. 79. – Cotone mercerizzato.

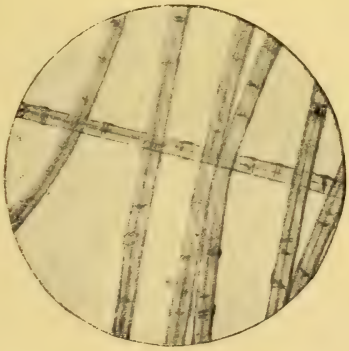

Fig. 80. – Lino

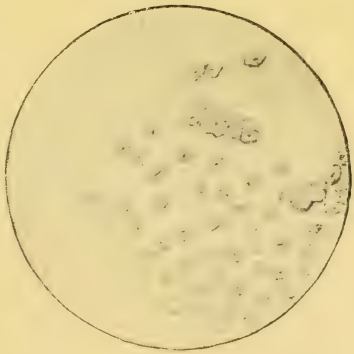

Fig. 81. – Sezioni di lino.

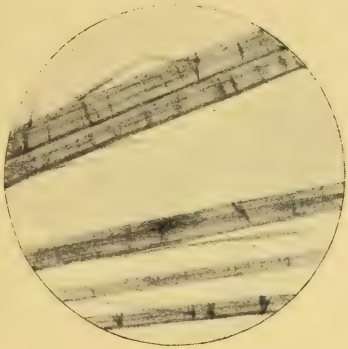

Fig. 82. – Canapa.

Fig. 83. – Sezioni di canapa.

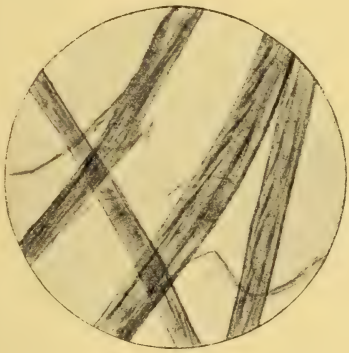

Fig. 84. – Ramié.

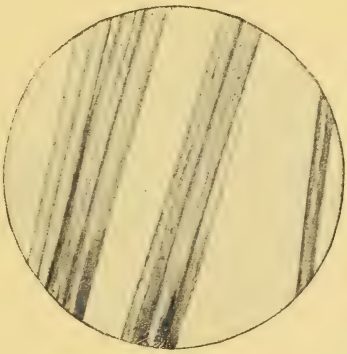

Fig. 85. – Juta.

Fig. 86. – Sezioni di juta.

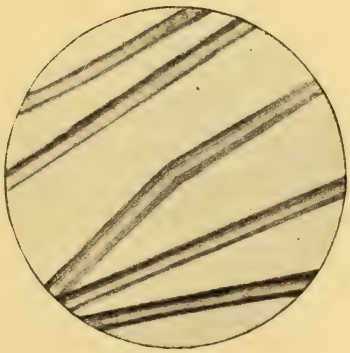

Fig. 87. – Agave.

Fig. 88. – Lino Nuova Zelanda.

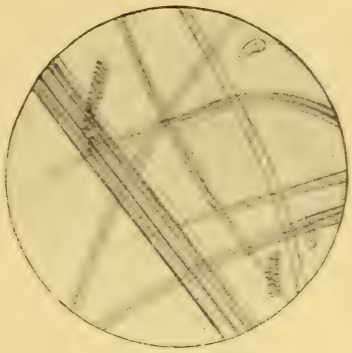

Fig. 89. – Sparto.

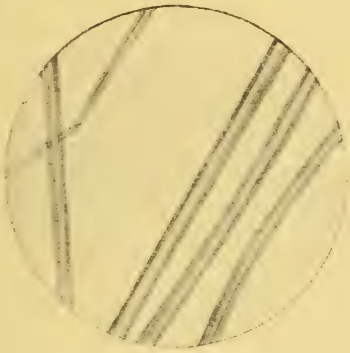

Fig. 90. – Canapa Manilla.

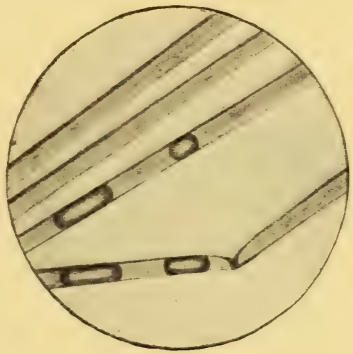

Fig. 91. – Kapok.

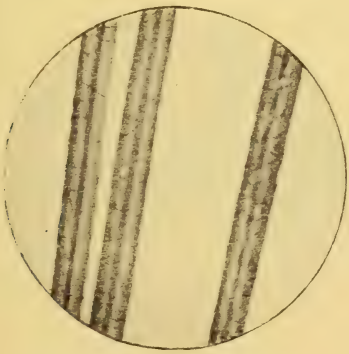

Fig. 92. – Lana con midollo.

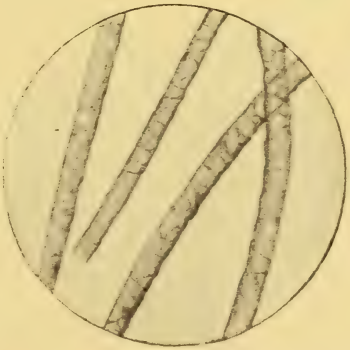

Fig. 93. – Lana di pecora.

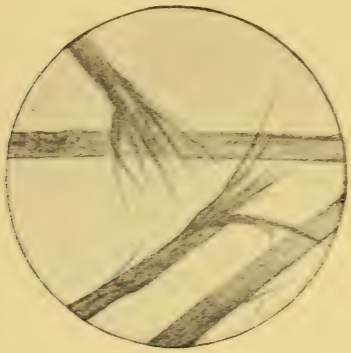

Fig. 94. – Lana rigenerata o meccanica.

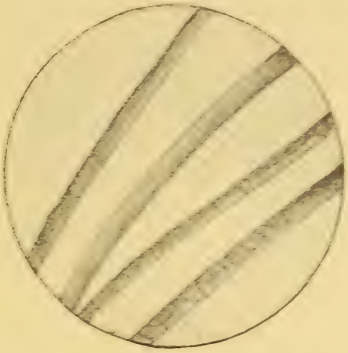

Fig. 95. – Lana d'Angora (*Mohair*).

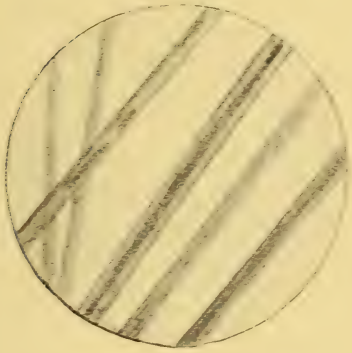

Fig. 96. – Lana di cammello.

Fig. 97. – Lana di Vigogna.

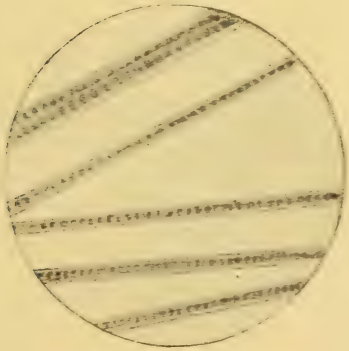

Fig. 98. – Pelo di coniglio.

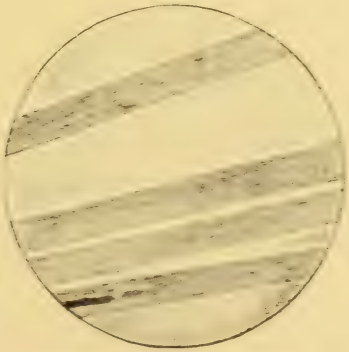

Fig. 99. – Capelli di donna.

Fig. 100. – Seta cruda.

Fig. 101. – Sezioni della seta cruda.

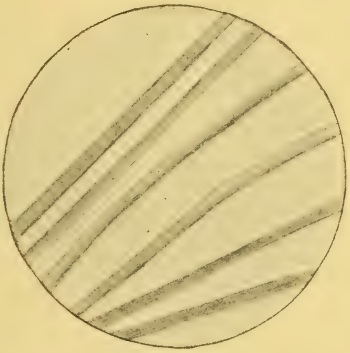

Fig. 102. – Seta cotta.

Fig. 103. – Sezioni della seta cotta.

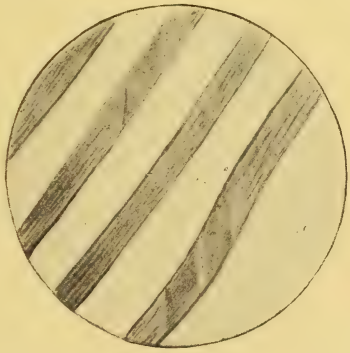

Fig. 104. – Seta selvatica (Tussah).

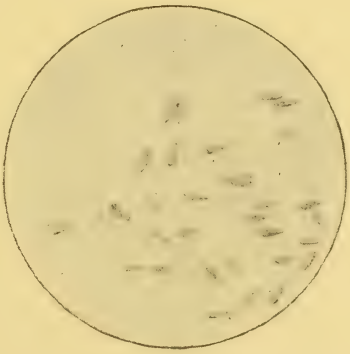

Fig. 105. – Sezioni della seta selvatica.

Fig. 106. – Seta Chardonnet.

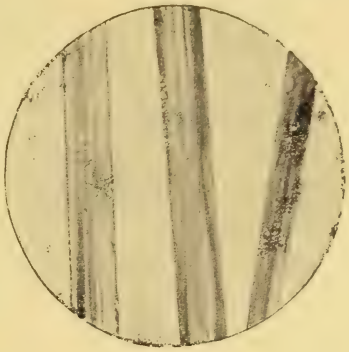

Fig. 107. – Seta Lehner.

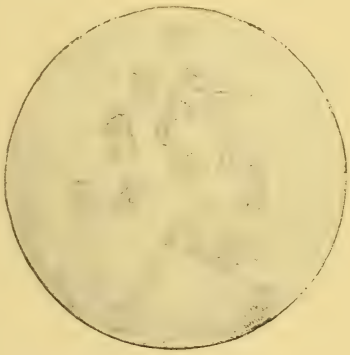

Fig. 108. – Sezioni della seta Lehner.

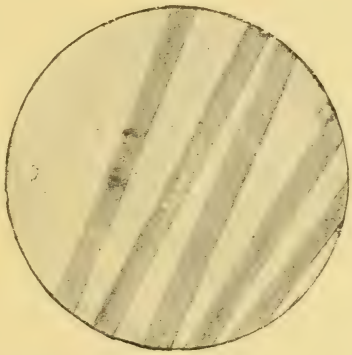

Fig. 109. – Seta di cellulosa (Bronnert).

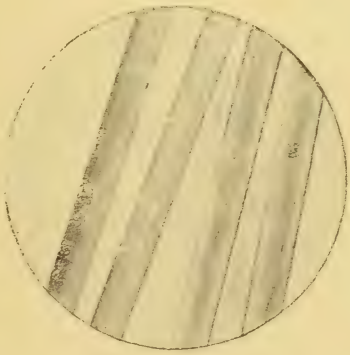

Fig. 110. – Seta viscosa.

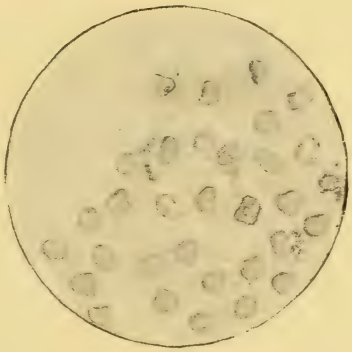

Fig. 111. – Sezioni della seta viscosa.

b) Prova all'imbuto. – Un pezzo quadrato del tessuto in esame di 25 cm. di lato si adatta, come se si trattasse di un foglio di carta da filtro, in un imbuto di vetro di 60° e si versano poi su di esso 300 cm.^{3} di acqua. Dopo 24 ore si osserva se dell'acqua è passata attraverso al tessuto. Nel caso di prodotti bene impermeabilizzati dopo 24 ore si riscontreranno, al massimo, rare goccie diffuse uniformemente dalla parte del tessuto a contatto con l'imbuto, ma il tessuto non si presenterà affatto inzuppato di acqua.

La prova all'imbuto si suol fare anche in condizioni diverse da quelle suaccennate e cioè: Mediante un pezzetto quadrato del tessuto in esame di circa 6 cm. di lato si ricopre la bocca di un adatto imbuto di vetro, facendo in modo che il tessuto risulti ben teso, e fissandolo in tale posizione mediante spago con cui se ne stringono i bordi al collo dell'imbuto. Dopo di ciò si capovolge l'imbuto, lo si riempie di acqua fredda e, mediante una pinza, lo si sostiene al di sopra di un recipiente graduato. Si osserva se l'acqua passa attraverso al tessuto dopo 5 e dopo 10 ore e, in caso affermativo, se ne legge, sul cilindro graduato, la quantità passata. Se dopo 10 ore il tessuto non lascia passare acqua, ciò significa che esso ha subito una buona impermeabilizzazione. Si deve anche notare il tempo che trascorre innanzi che la prima goccia di acqua appaia sulla faccia inferiore del tessuto.

A questa prova si ricorre sovente in commercio; è preferibile però di sottoporre il campione in esame alla prova della goccia (vedi appresso). La prova all'imbuto corrisponde bene per riscontrare la presenza di forellini dipendenti dalla lavorazione del tessuto.

c) Prova alla buretta. – Si chiude perfettamente una estremità di un tubo di vetro graduato del diametro delle comuni burette, mediante un pezzetto del tessuto in esame, facendo in modo che rimanga ben teso; si versano poi nel tubo di vetro 10 o 20 o 30 cm.^{3} di acqua a seconda dei casi, e si osserva se l'acqua sgocciola attraverso il tessuto nello spazio di 24 ore ed eventualmente quanta ne passa (1).

d) Prova alla goccia (2). – Mediante questa prova si ottiene un valore numerico che rappresenta il grado di impermeabilizzazione. Il tessuto in esame viene mantenuto disteso sopra un foglio di carta da filtro poggiata a sua volta sopra una lastra di vetro inclinata a 45°. Al disotto della lastra di vetro si dispone orizzontalmente uno specchio.

---

(1) I risultati ottenuti in ciascuna delle prove suddette sono sempre relativi all'altezza dell'acqua che si trova sul pezzo del tessuto in esame, la quale determina su di esso una corrispondente pressione, come pure sono in relazione alla temperatura dell'acqua impiegata e dell'ambiente nel quale viene fatta la prova.

Per quanto riguarda le prove di impermeabilità all'acqua sotto pressione, vedasi: P. Heermann: *Mechanisch und physikalisch-technische Textil-Untersuchungen*, Berlino 1912, pagina 225.

(2) G. Martin e J. Wood: *Journal of the society of chemical industry*, 1919, pag. 85 T.

Da una buretta ripiena di acqua, collocata al di sopra del tessuto in modo che la distanza fra il punto di efflusso dell'acqua e il tessuto sia di circa m. 1.50, si lascia sgocciolare l'acqua con una velocità di 20 goccie al minuto e, guardando dall'alto sullo specchio, si coglie il momento in cui la carta da filtro viene ad essere inzuppata di acqua. Si fanno 20 prove successive in punti diversi del tessuto in esame, notando per ciascuna di esse il numero di goccie cadute fino all'apparire della macchia sulla carta da filtro e si prende poi la media dei risultati ottenuti. Il numero che così si ottiene viene a rappresentare il grado di impermeabilizzazione del tessuto in esame, rispetto a questa prova. Una media di 7 goccie denota un tessuto la cui impermeabilità può ritenersi già sufficiente per dati scopi; medie fra 15 e 18 goccie si riferiscono a tessuti bene impermeabilizzati. Per tessuti da adibirsi a scopi speciali, come ad esempio per certi usi militari, si richiedono talvolta delle medie anche di 60 goccie.

Di regola la prova alla goccia viene ripetuta dopo di avere sciacquato il tessuto in esame 3 o 4 volte in acqua fredda e di averlo lasciato poi asciugare all'aria.

In certi casi speciali la prova si suole ripetere anche dopo di avere tenuto immerso il tessuto in acqua fredda per 24 ore ed averlo lasciato poi asciugare all'aria. Specialmente dopo questo ultimo trattamento i tessuti presentano, di regola, sensibili differenze in meno nei risultati della prova alla goccia. Ogni volta che anche dopo tale trattamento i risultati della prova rimangono invariati, si può essere sicuri che il tessuto in esame fu molto bene impermeabilizzato.

In qualche caso il tessuto viene sottoposto alla prova alla goccia, anche dopo di averlo ricoperto con un panno umido e stirato, in tale condizione, con ferro caldo. Questa prova ha lo scopo di assicurarsi che il grado di impermeabilizzazione non viene a diminuire in seguito a trattamenti di tal genere, ai quali i tessuti impermeabili vengono sottoposti in sartoria.

e) Prova alla pioggia. — In alcuni casi è utile di conoscere l'impermeabilità di un tessuto sottoposto ad una pioggia di acqua, e precisamente dopo quanto tempo l'acqua passa attraverso il tessuto, oppure se dopo un certo tempo l'acqua è passata. La prova può essere fatta, ad esempio, nel modo seguente: Un pezzo del campione in esame si tende a tamburo, sopra un recipiente a forma cubica di 40 centimetri di lato, asciutto all'interno e tale da non permettere infiltrazione di acqua che attraverso al tessuto. Il recipiente viene inclinato a 25° e sulla parte centrale del tessuto si fa cadere per tre ore consecutive una doccia d'acqua alta due metri, della portata di tre litri al minuto e formante sul tessuto una rosa di circa 30 cm. di circonferenza. Alla fine dell'espe-

rimento nessuna quantità di acqua dovrà essere passata attraverso al tessuto, se la sua impermeabilizzazione è perfetta.

Sono stati proposti anche apparecchi per rendere più facile la determinazione del grado di impermeabilità dei tessuti all'acqua stagnante, alla pioggia e all'aria (1).

12. Ricerca del grado di imbibizione. – Si pesa un decimetro quadrato del tessuto in esame dopo di averlo lasciato soggiornare per dodici ore in ambiente mantenuto a 65° di umidità relativa. Lo si sospende per un angolo e si carica all'angolo opposto mediante un peso di 20 grammi sostenuto da un gancio. In queste condizioni si immerge per un tempo determinato, ad esempio per 5 o 10 minuti, in un bagno di acqua a 18° C. Trascorso il tempo suddetto, si solleva al disopra del livello dell'acqua, si scarica del peso, si lascia sgocciolare per quindici minuti e si pesa. L'aumento di peso, riportato a 100 grammi di tessuto, dà il potere di imbizione relativo alle suddette condizioni di prova.

Altre volte la prova di imbibizione viene fatta esponendo per una ora mezzo metro quadrato del tessuto, precedentemente pesato dopo di averlo tenuto dodici ore in ambiente mantenuto a 65° di umidità relativa, ad una pioggia di acqua, nel modo indicato a proposito della ricerca della impermeabilità alla pioggia. Il pezzo di tessuto così trattato lo si lascia appeso per un angolo a sgocciolare per quindici minuti e quindi si pesa. L'aumento di peso riportato a 100 grammi di tessuto dà il suo potere di imbibizione in questo saggio.

I risultati che si ottengono sono sempre relativi al modo con cui si effettua la prova.

13. Ricerca e determinazione della carica delle sete. – Alla seta comune vengono aggiunte talvolta quantità considerevoli si sostanze estranee allo scopo di aumentarne, per quanto è possibile, il peso. L'aggiunta di sostanze estranee alla seta per ottenere il detto scopo costituisce ciò che chiamasi Carica della seta.

La seta può venire tinta e caricata in crudo, in souple, in cotto; inoltre, nei riguardi della quantità della carica, si hanno le sete caricate leggere, quelle caricate peso per peso e le sete caricate. Nelle prime non fu raggiunto nel prodotto caricato il peso che aveva il prodotto crudo; nelle seconde fu raggiunto esattamente; nelle terze fu superato.

Le sostanze caricanti più usuali da ricercare sono: L'ossido di stagno libero o combinato all'acido fosforico, o alla silice, l'ossido di ferro libero o combinato al cianogeno o al tannino, gli ossidi o i sali

(1) Vedi G. A. Le Roy *L'espertise de l'imperméabilisation des tissus* - *Annal. des falsifications*, VIII, 1915, pag. 377.

di alluminio, di zinco, di magnesio; come pure, per quanto meno frequenti, l'acido tungstico e i suoi sali, il solfato di bario, i sali di piombo e di antimonio, l'ossido di cromo, ecc. Per alcune sete si impiegano sostanze amidacee, destrina, glucosio, glicerina, sostanze oleose e simili, le quali più di una vera carica formano una specie di apparecchio avente talvolta lo scopo di abbellire, avvivare e rendere più molle al tatto la seta.

Ricerca qualitativa della natura della carica. – Per conoscere la natura delle sostanze costituenti la carica di una seta si possono fare i saggi seguenti:

Il tessuto secco si esaurisce da prima con etere o con etere di petrolio, e nell'estratto etereo si ricercano le sostanze grasse. Poscia si fa bollire con acqua, che asporta il glucosio, la glicerina, la destrina, la gomma, i sali metallici solubili (cloruro di calcio, solfato di magnesio, solfato di potassio) e in parte anche la colla, l'amido e qualche sale di piombo, eventualmente contenuti nella carica; nel liquido acquoso si ricercano, coi soliti metodi, queste sostanze. Indi si tratta con soluzione di carbonato sodico al 2%, scaldando a circa 40°; con ciò passano in soluzione le sostanze tanniche, la colla, piccole quantità di sali di antimonio e di stagno e parte dell'acido tungstico, nel mentre si attacca anche l'azzurro di Berlino. Il tannino si riconosce neutralizzando la soluzione e aggiungendovi un sale ferrico (colorazione bruna); l'azzurro di Berlino si riconosce acidificando la soluzione e aggiungendovi del cloruro ferrico (precipitato turchino). In seguito si tratta il tessuto con acido cloridrico al 5% scaldando a circa 60°, con che si elimina una parte dei sali di stagno, e di ferro (non allo stato di azzurro di Berlino), di alluminio ed eventualmente dell'altro tannino, nonchè i fosfati. Infine, incenerendo ciò che rimane, si possono trovare ancora nelle ceneri i silicati e una parte di quei metalli, specialmente stagno ed alluminio, che non erano stati asportati del tutto coi trattamenti precedenti.

Determinazione quantitativa della carica. – Per la determinazione della carica è stato convenuto di considerare come carica solamente l'eccedenza di peso del prodotto caricato sul peso allo stato crudo, senza tener conto cioè del 7 all'8% che la seta ha perduto nel raddolcimento, nè del 20 al 25% che essa ha perduto nella cottura.

I metodi che possono seguirsi per la determinazione quantitativa della carica sono vari e basati:

a) sulla determinazione del peso della seta in esame;
b) sulla determinazione dell'azoto;
c) sull'estrazione delle sostanze costituenti la carica;
d) sulla determinazione del peso delle ceneri.

Per quanto riguarda la presa del campione J. Persoz (1) consiglia di pesarlo dopo di averlo fatto soggiornare per un certo tempo in un ambiente asciutto. Nel caso in cui la carica sia determinata col metodo *c*) consiglia che la pesata della seta spogliata della carica sia effettuata dopo di averla fatta asciugare lasciandola esposta all'aria dopo un tempo sufficiente nel medesimo locale in cui fu fatta soggiornare avanti della prima pesata.

a) *Metodo basato sul peso della seta in esame.* – Ogni volta che si conosce il titolo (t) del filato di seta cruda da cui proviene il filato in esame di titolo (T), la percentuale di carica (C) è data da:

$$C = 100 \frac{T - t}{t}$$

Negli altri casi si misurano esattamente 10 metri del filato di seta in esame (2), si pesano fino al milligrammo, e si divide per dieci il peso trovato. Si avrà così un peso (p) che viene espresso in milligrammi e che rappresenta il peso di un metro di filato seta. Si conta su dieci pezzetti del filato di seta in esame, coll'aiuto di una lente o del microscopio, il numero dei filamenti (bave) che entrano a costituirlo, e si prende poi la media (n) dei valori trovati. Si avrà poi $\frac{p}{n} = p'$ peso in milligrammi di un metro di filamento nello stato in cui si trova nella seta in esame.

La differenza fra questo peso (p') e il rispettivo peso di un metro di filamento serico greggio (3), ci darà il peso della carica presente nel peso p' della seta in esame. Da cui con una proporzione si avrà la percentuale di carica.

Questo metodo è molto rapido e semplice, ma richiede la conoscenza della provenienza della seta in esame. I risultati che si ottengono presentano, secondo Ristenpart, delle differenze dalla carica reale del prodotto in esame fino al 20%. Il metodo quindi è da seguirsi ogni volta che non si abbiano a disposizione che piccole quantità di seta e che ci si accontenti di risultati approssimativi.

---

(1) *Revue générale des matières colorantes*, 1906, pag. 326.

(2) RISTENPART: *Kritische Studien zur Analyse der Seidenerschwerung* (Färber Zeitung, 1907, pag. 298) e GIANOLI e ZAPPA: *Determinazione del titolo che una seta tinta presentava allo stato greggio* (Industria 1900, pag. 268).

(3) Secondo Ristenpart, il peso medio di un metro di filamento serico (bava) greggio può ritenersi il seguente:

per l'organzino italiano o giapponese	=	milligrammi	0.160
per la trama » »	=	»	0.150
per l'organzino Canton	=	»	0.102
per la trama »	=	»	0.088
per l'organzino cinese	=	»	0.111

ESEMPIO: Procedendo nel modo indicato si trova che un metro di bava p' di un organzino italiano caricato pesa milligrammi 0.400

$$0.400 - 0.160 = 0.240$$
$$0.160 : 0.240 :: 100 : x$$
$$x = 150$$

L'organzino in esame ha ricevuto il 150% circa di carica.

b) *Metodo basato sulla determinazione dell'azoto.* – Il metodo consiste nello spogliare la seta dalle sostanze estranee aggiunte che potessero eventualmente contenere azoto e nel fare poi una determinazione dell'azoto sulla seta così trattata. In base alla quantità di azoto trovata si risale alla quantità di fibroina presente nel campione in esame e da questa a quella della seta cruda da cui esso deriva. Per differenza si ha la quantità di carica.

Si procede nel modo seguente (1):

Uno a due grammi di seta si fanno bollire per dieci minuti in acido acetico al 25%, si decanta il liquido e si lava con acqua distillata. Si lascia immersa la seta così trattata per dieci minuti in un bagno di fosfato trisodico cristallizzato (2) al 3% mantenuto alla temperatura di 50° C., si decanta il liquido e si lava con acqua distillata. Si tratta quindi la seta per 20 minuti con un bagno bollente di sapone al 3% addizionato di 0.2% di carbonato sodico secco. Si ripete una seconda volta questo ultimo trattamento, si lava la seta con acqua distillata, e si secca.

Qualora si abbiano in esame sete alterate, queste si sottopongono ai trattamenti suddetti racchiuse in un piccolo sacchetto di tela battista di cotone, allo scopo di evitare perdite, e quindi si passa al Kjeldahl il sacchetto contenente la seta trattata nel modo indicato.

La determinazione dell'azoto col metodo Kjeldhal, sul prodotto trattato nel modo suddetto, si fa seguendo le norme indicate all'articolo « Concimi » (V. Vol. I,) effettuando l'attacco della seta con 20 cm.^{3} di acido solforico conc., gr. 10 di solfato potassico puro e gr. 0.5 di solfato di rame disseccato. L'attacco completo richiede una mezz'ora circa.

Il tenore di azoto della seta sgommata secca è in media di 18.4%; siccome però nella pratica la carica è riferita alla seta colla sua umidità, bisogna nelle analisi riferire il tenore in azoto alla seta colla sua umidità normale (11%), e quindi esso viene ad essere di 16.38%. Conseguentemente una parte di azoto corrisponde a 6. 105 parti di seta sgommata colla sua umidità normale.

(1) SISLEY. *Revue générale des matières colorantes*, 1907, pag. 97.
(2) Il trattamento con fosfato trisodico è necessario solamente per le sete nere.

Quando non si abbia alcuna indicazione della perdita subita nella sgommatura della seta in esame avanti la carica, tale perdita si calcola di solito 25% per l'organzino e 20% per la trama, e quindi per ogni 75 o 80 p. di fibroina trovata si aggiungono rispettivamente 25 o 20 p. di sericina.

ESEMPIO:

1 gr. di organzino dà gr. 0.067 di azoto
quindi 0.067×6.105 = gr. 0.409035 di seta sgommata, colla sua umidità normale.

Ammesso che la perdita nella sgommatura sia stata del 25%, la sericina corrispondente alla quantità di seta sgommata suddetta è

$$75 : 25 :: 0.409035 : x; \; x = 0.136345$$
$$0.409035 + 0.136345 = 0.54538$$

e cioè gr. 0.067 di azoto corrispondono a gr. 0.54538 di organzino crudo e colla sua umidità normale e quindi la carica corrispondente a un grammo della seta in esame è 1 — 0.54538 = gr. 0.45462, ed il per cento sarà dato da

$$0.54538 : 0.45462 :: 100 : x; \; x = 83.35.$$

G. Gianoli (1), invece dei trattamenti accennati con acido acetico, con fosfato sodico, con sapone e carbonato sodico, proposti da Sisley per asportare le sostanze estranee azotate, consiglia a questo scopo di trattare 1-2 gr. della seta in esame per dieci minuti a 50° C. con una soluzione di soda caustica al 2% addizionata di 4, 5% di glucosio. La seta viene quindi lavata e asciugata e su di essa si procede alla determinazione dell'azoto col metodo di Kjeldahl, facendola bollire per 5 minuti in 20 cm.^{3} di acido solforico conc.

Il metodo di determinazione della carica basato sul dosaggio dell'azoto della fibroina è di applicazione generale per tutte le qualità di sete e dà buoni risultati.

c) *Metodi per estrazione delle sostanze impiegate nella carica.* – Si distinguono i diversi casi seguenti:

1. Cariche solubili in acqua: Ogni volta che dai saggi qualitativi sia risultato trattarsi di sete caricate con zucchero, con glucosio, o con sali od altre sostanze solubili in acqua, il dosaggio della carica si effettuerà spossando con acqua un peso noto della seta in esame stagionata, ripesandola poi dopo di averla seccata e stagionandola di nuovo.

2. Cariche al tannino: Quando la carica fu ottenuta unicamente con materie tannanti senza sali minerali, Sisley (2) consiglia il metodo seguente: 1-2 gr. della seta in esame, stagionata, si fa bollire per tre

(1) *L'Industria*, 1907, pag. 540.
(2) *Revue générale des matières colorantes*, 1907, pag. 99.

volte di seguito per 5 minuti con 200 cm.^{3} di acqua distillata. Si fa poscia bollire per due volte di seguito per 5 minuti con 200 cm.^{3} di acido acetico al 20%, si lava con acqua distillata, poi con acqua leggermente ammoniacale e si fa quindi bollire per due volte consecutive per 20 minuti con 200 cm.^{3} di soluzione di sapone al 3% addizionata di 0.20% di carbonato sodico. Si lava con acqua leggermente ammoniacale, poi con acqua distillata, si spreme l'eccesso di acqua, si secca in stufa e si stagiona. Il peso ottenuto rappresenta la seta sgommata senza carica contenuta nel campione esaminato.

Le sete trattate nel modo indicato si presentano di solito un poco colorate e contengono ancora minime quantità di tannino che non sorpassano 0.5% e che possono essere trascurate.

3. Cariche miste a base di tannino e sostanze minerali:

Per le sete bianche o a colori, si può adottare il metodo seguente (1): Il campione di seta in esame, fatto precedentemente soggiornare per qualche tempo in ambiente asciutto, si pesa e quindi, dopo di averlo bagnato, si lascia immerso per un'ora in una soluzione fredda di acido fluoridrico al 10 % (6°,9 Bé) contenuta entro un recipiente di rame, rimuovendolo di tanto in tanto mediante un bastoncino di rame. La seta viene quindi lavata per una diecina di volte con acqua distillata e poscia immersa per 5 minuti in una soluzione normale fredda di potassa caustica. Si lava cinque volte con acqua distillata leggermente acidificata con acido acetico, si risciacqua altre cinque volte con acqua, si spreme l'eccesso di acqua e si fa asciugare all'aria alla temperatura ordinaria. Quindi si lascia soggiornare per un certo tempo nello stesso ambiente asciutto in cui si tenne il campione in esame innanzi della prima pesata, dopo di che si pesa. Il peso così ottenuto rappresenta la seta sgommata senza carica contenuta nel campione esaminato. Per il calcolo della percentuale di carica impartita alla seta in esame, nel caso che non sia nota la perdita subita nella sgommatura, si prendono per questa perdita i valori, 25% per l'organzino e 20% per la trama.

ESEMPIO: gr. 3.45 di organzino cotto e caricato, dopo il trattamento indicato, lasciano gr. 1.35 di seta sgommata. Il peso originario di organzino crudo è dato da:

$$75 : 25 :: 1.35 : x; \; x = 0.45$$

$$1.35 + 0.45 = 1.80 \text{ (peso originario organzino crudo)}$$

$$3.45 - 1.80 = 1.65 = \text{carica.}$$

$$1.80 : 1.65 :: 100 : x. \text{ Da cui } x = 91.6\%$$

I risultati sono sempre un poco bassi e si può adottare una correzione in più di circa il 5%.

(1) RISTENPART. *Färber Zeitung*, 1907, pag 297.

Per le sete nere e specialmente per le sete tinte in nero monopol (allo stagno e catecù) si può seguire il metodo seguente (1):

Il campione, dopo di averlo fatto soggiornare come sopra è detto in ambiente asciutto, si pesa. Quindi si bagna e si lascia immerso per un'ora a freddo in acido cloridrico al 10% (6.° 6 Bé); dopo di che si lava con acqua distillata e poscia si immerge per cinque minuti a freddo in una soluzione normale di potassa caustica (2). Si lava bene per una diecina di volte con acqua distillata e si ripete il trattamento suddetto con acido cloridrico e con potassa caustica. Quindi si lava, si lascia asciugare all'aria e soggiornare poi in ambiente asciutto come è sopra accennato, dopo di che si pesa. Il calcolo si effettua come è stato precedentemente indicato per le sete a colori.

Il peso che si ottiene rappresenta direttamente la seta sgommata senza carica, ogni volta che si tratti di sete sgommate e poi caricate e che la carica sia stata eseguita di recente.

Nel caso però di sete cotte tinte da qualche tempo in nero monopol, come pure nel caso in cui la tinta in nero monopol sia stata fatta su seta cruda, il metodo suddetto asporta completamente la carica organica ma non quella minerale. In questi casi, ed in generale ogni volta che non sia noto lo stato in cui si trovava la seta prima della tintura o il tempo in cui questa fu fatta, Ristenpart consiglia di incenerire il campione trattato nel modo suddetto, moltiplicare per 1.4 il peso di ceneri trovato e togliere il valore che così si ottiene dal peso che il campione presentava dopo i trattamenti con acido cloridrico e con potassa caustica. Si otterrà così il peso della seta sgommata corrispondente a quello del campione preso per l'esame.

ESEMPIO: gr. 2.751 di trama dopo i trattamenti con H Cl e K O H, sono ridotti a gr. 1.254, che inceneriti danno gr. 0.185 di ceneri. Avremo:

$$0.185 \times 1.4 = \text{gr. } 0.259$$
$$1.254 - 0.259 = \text{gr. } 0.995 \text{ di seta sgommata}$$
$$80 : 20 :: 0.995 : x : \; x = 0.2487.$$
$$0.9950 + 0.2487 = 1.2437 = \text{seta cruda}$$
$$2.751 - 1.2437 = 1.5073 = \text{carica}$$
$$1.2437 : 1.5073 :: 100 : x : \; x = 121$$

La carica della seta in esame è di 121%.

d) *Metodo per incenerimento.* – Per le sete bianche o a colori chiari caricate al silico-fosfato di stagno e al silico-fosfato di stagno e

(1) RISTENPART: *Färber Zeitung*, 1908, pag. 53.

(2) Heermann, in luogo del trattamento con potassa caustica normale, la quale potrebbe intaccare anche la fibra nel caso di sete poco resistenti, consiglia di trattare per 10 minuti a b. m. a 80° C. con un miscuglio a parti uguali di glicerina e di potassa caustica doppio-normale, lasciando poi la seta nel bagno per altri 5 a 10 minuti, dopo di averla tolta dal b. m.

alluminio, P. Sisley (1) consiglia di incenerire un peso noto di seta, e di moltiplicare poi per 1.28 il peso di ceneri trovate. Si ottiene così il peso della carica presente nel campione esaminato. Nel modo solito, riportato negli esempi precedenti, si calcola il peso della seta cruda corrispondente a quello della seta presa in esame e quindi si calcola il peso della carica corrispondente a cento parti di seta cruda.

14. Distinzione fra prodotti greggi e imbianchiti. – Molte fibre tessili, quali ad esempio il lino, la canapa, la juta, ecc., presentano allo stato greggio un colore ben distinto dal bianco e in questi casi la differenziazione fra prodotti greggi e imbianchiti è semplice e si fa ad occhio. Altre fibre però, quali ad esempio il cotone e la lana, si presentano sovente, ancorchè non imbianchite, naturalmente di colore bianco e in questi casi quindi la distinzione fra prodotto greggio e imbianchito non si può fare ad occhio come nei casi precedenti, ma richiede ricerche appropriate.

a) Per il cotone. – Un metodo pratico è il seguente (2).

Il filato o alcuni fili isolati dal tessuto in esame, sia nel senso della catena che in quello della trama, si sfibrano con cura mediante un temperino. Se si tratta di filati ritorti, è bene, prima della sfibramento, di scomporli nei fili semplici che li costituiscono.

Le fibre così ottenute, dopo averne separati i groppetti e i pezzetti di filo non bene sfibrati, si riuniscono in modo da farne un ciuffetto di forma presso a poco circolare, del diametro approssimativo di un centimetro e dello spessore di circa un millimetro. Il ciuffetto di fibre si depone sopra dell'acqua distillata contenuta in uno dei comuni pesafiltri di vetro e si osserva che cosa succede nel periodo di alcuni minuti. Se si tratta di prodotti greggi, il ciuffetto di fibre non s'imbeve di acqua e anche agitando il liquido, rimane a galla; se si tratta invece di prodotti imbianchiti, il ciuffetto di fibre s'imbeve più o meno rapidamente di acqua, e agitando il liquido, cade lentamente a fondo.

Quando si abbiano da esaminare prodotti apparecchiati, si deve anzitutto lavarne un piccolo pezzetto per circa un quarto d'ora sotto un getto di acqua fredda, strofinandolo fortemente fra le dita; lasciarlo quindi asciugare completamente all'aria e sul campione così trattato e asciutto fare il saggio nel modo sopra indicato.

Nel caso dei filati del tipo di quelli cucirini, sarà bene anche di cercare di asportarne l'apparecchio, raschiandoli con un temperino; di tenerli poi per circa mezz'ora in acqua distillata a bagnomaria, cambiando due o tre volte l'acqua distillata, e di lasciarli poi asciugare al-

(1) *Revue générale des matières colorantes*, 1907, pag. 102.
(2) A. Cappelli. *Ann. Labor. chim. centrale Gabelle*, Vol. VII, pag. 225.

l'aria. Il filato così trattato e bene asciutto si scomporrà nei fili semplici che lo costituiscono; questi ultimi si sfibreranno e le fibre ottenute si saggieranno nel modo indicato.

b) Per la lana. – Se l'imbianchimento fu ottenuto mediante azione dell'anidride solforosa, può impiegarsi il metodo seguente (1): Alcuni pezzetti di filato prelevati dal campione in esame e scomposti nei fili semplici che li costituiscono, se trattasi di filati ritorti, si riuniscono in un piccolo fascetto con semplice annodatura nel mezzo e si depongono distesi in capsula di porcellana. Si versa su di essi un poco del seguente reattivo preparato di recente: gr. 1 di iodio sublimato e gr. 5 di ioduro potassico sciolti in 50 cm.^{3} circa di acqua distillata e, dopo soluzione, portati al volume di un litro con acqua distillata.

Con una bacchettina di vetro si procura che il reattivo bagni completamente le fibre, quindi si toglie il fascetto, lo si sgocciola bene, si cerca di dividere e distendere colle dita i fili che lo compongono ed infine si porta su carta assorbente.

Con questo trattamento tutte le fibre della lana si colorano in giallo più o meno intenso, ma coll'esposizione all'aria si osserva, che mentre i filati realmente imbianchiti, dopo pochi istanti, da gialli si fanno gradatamente più chiari per ritornare incolori o bianchi dopo pochi minuti (generalmente in non più di quindici minuti), quelli greggi invece, che non ricevettero alcun trattamento coll'acido solforoso, conservano una colorazione gialla intensa anche dopo un'ora. I filati che vennero sottoposti ad un imbianchimento parziale, non completo (bianco latte, bianco avorio), conservano la colorazione gialla dello iodio, sebbene alquanto meno intensa, per alcuni minuti, ma dopo un'ora sono sempre pressochè incolori o solo lievemente giallo-canarini.

Il saggio si deve sempre eseguire sui filati semplici e senza averli prima sottoposti ad alcun trattamento preliminare con acqua o con altri agenti chimici.

Se l'imbianchimento non fu ottenuto mediante impiego di anidride solforosa, ma bensì con altri processi, ad esempio mediante azione di acqua ossigenata, di permanganato e simili, il saggio suddetto non può essere utilmente impiegato.

Si commerciano anche prodotti lisciviati di lino e di canapa, i quali hanno subito trattamenti intermedi fra quelli dei greggi e degli imbianchiti. Può essere necessario, in alcuni casi, di distinguere tali prodotti lisciviati dai rispettivi prodotti greggi. Un metodo semplice per differenziarli può essere basato sul confronto del colore dell'estratto acquoso del prodotto in esame con quello fornito nelle medesime condizioni di esperienza da uno stesso peso di filato o di tessuto di lino o di canapa (a seconda che si abbiano in esame

(1) A. Solaro. *Ann. Labor. chim. Centrale Gabelle*. Vol. VI, pag. 467 e seg.

prodotti dell'una o dell'altra materia tessile) notoriamente greggi. Prima del confronto i due estratti devono essere portati allo stesso volume. Il confronto del colore si fa mettendo gli estratti acquosi in due tubi da saggio abbastanza grandi, fra loro uguali. I prodotti lisciviati danno estratti acquosi molto meno colorati in giallo-bruno dei rispettivi prodotti greggi.

3. Esame fisico-meccanico.

Questo esame comprende numerose prove e ricerche tecniche, le quali hanno lo scopo di determinare le proprietà fisico-meccaniche della merce in esame, onde, tenendo presenti eventualmente anche i risultati ottenuti negli esami microscopico e chimico, poterla bene classificare, controllare se essa possiede i requisiti necessari per essere adibita ad un uso prestabilito, apprezzarne il suo grado di bontà in relazione al suo impiego e stabilirne il suo giusto prezzo. L'esame fisico-meccanico viene fatto sopra campioni opportunamente prelevati, in modo che essi vengano a rappresentare possibilmente l'intera partita. Le prove fisico-meccaniche che si fanno sulle fibre, sui filati e sui tessuti sono numerose; qui si fa cenno solo sommariamente ad alcune fra le più importanti rimandando per maggiori dettagli ai libri speciali sull'argomento (1).

1. Aspetto e caratteri esterni. – Queste ricerche hanno lo scopo di controllare il colore, l'odore, la purezza, il grado di sofficità, di morbidezza e di uniformità del campione in esame, e di rilevare la eventuale presenza di difetti appariscenti di lavorazione (macchie, falli, ecc.).

2. Peso. – Una classificazione dei tessuti nei riguardi del loro uso si suole fare anche in base al peso; il quale è altresì uno dei fattori di grande importanza per stabilire il prezzo di un dato tipo. Qualora si abbia a disposizione una pezza, il peso del tessuto può facilmente ottenersi dividendo il peso della pezza per i metri di tessuto che la costituiscono. In questo modo si ottiene il peso per metro corrente. Qualche volta il peso di un tessuto viene espresso per metro quadrato. Se non si hanno a disposizione che quantità limitate di tessuto, la determinazione del peso si effettua con precisione sopra delle piccole superfici di esso (ad esempio sopra un dm^2.) ritagliate in punti diversi del campione in esame e la media dei valori trovati si riporta poi al metro corrente o al metro quadrato.

---

(1) Giudici: *Tessuti di lana e di cotone* (Milano, 1904); P. Heermann: *Mechanisch-und Physikalisch-technische Textiluntersuchungen* (Berlin, 1912); L. Faux: *Travail des laines à peigne* (Parigi, 1913); A. Cappelli: *Esame fisico-meccanico delle fibre tessili e tessuti* (in corso di pubblicazione).

3. Titolo. – I filati sono classificati in base al loro titolo o numero, che è il rapporto esistente fra la lunghezza e il peso di una certa quantità di filato. Si hanno due sistemi di titolazione dei filati: *Titolazione a peso fisso e a lunghezza variabile* (in uso per i filati delle varie fibre eccetto che per quelli di seta), e *titolazione a lunghezza fissa e a peso variabile* (per la seta). Il titolo dei filati si può determinare o mediante la bilancia o mediante apparecchi speciali.

4. Resistenza. – La resistenza si determina mediante impiego di apparecchi detti *dinamometri*, i quali danno il carico di rottura, ossia la forza espressa in grammi o in chilogrammi necessaria a strappare nelle condizioni di prova una fibra, un filato o una striscia di tessuto di date dimensioni. Di solito i dinamometri indicano anche l'allungamento subìto durante la prova da quella data lunghezza di fibra o di filato o da quella data lunghezza di striscia di tessuto. Vi sono dinamometri a molla, a peso scorrevole, a leva (di Perreaux, di Moscrop, di Schoch, di Schopper, di Rondet-Schor). La maggior parte dei dinamometri è a funzionamento intermittente, alcuni di essi sono a funzionamento continuo.

5. Altre prove. – Altre prove e ricerche tecniche che di solito si fanno sono, ad esempio, le seguenti: Per i filati, la determinazione della torsione, la ricerca del grado di regolarità; per i tessuti, la ricerca della riduzione in trama e in catena, della armatura, ecc.

INDICE ANALITICO DEI DUE VOLUMI [1]

(I numeri indicano le pagine).

A

Abbe (Rifrattometro) (II) 540
Abel (Saggio esplosivi) 665
Abel-Pensky (App. di) 620
Acciai al cobalto 394
— al cromo 373
— al cromo (Esempi di analisi di) 380
— al cromo-nichelio 396
— al cromo-tungsteno 397
— — (Esempi di analisi di) . . . 398
— al cromo-vanadio 398
— — (Esempi di analisi di) . . . 398
— al manganese 382
— — (Esempi di analisi di) . . . 382
— al molibdeno 391
— al nichelio 380
— — (Esempi di analisi di) . . . 382
— al silicio 394
— al tungsteno 382
— al tungsteno-nichelio 399
— al vanadio 385
— — (Esempi di analisi di) . . . 390
— rapidi 383
— speciali 369
Acciaio 331
— (Esempi di analisi di) 368
Acetargol 70
Acetato di alluminio 45
— di amile 46
— di calcio 48
— di cromo 163
Acetato di ferro 49
— di piombo 49
— di sodio 50
Acetilene 127
Aceto (II) 247
Acetone 51
Acidi grassi (II) 415
— ossidati (II) 413
Acido acetico 52
— borico 54
— carbonico 55
— citrico 59
— cloridrico 64
— cromico 67
— fenico 601
— fenolsolforico (Reattivo) 226
— fluoridrico 68
— formico 70
— fosforico 72
— fosfosolforico (Reattivo) . . . 224
— idrofluosilicico 73
— lattico 74
— nitrico 76
— oleico (II) 502
— ossalico 77
— picrico 691
— pirolegnoso 52
— solforico 78
— solforico fumante 83
— solforoso 85
— stearico (II) 505
— tartarico 88

(1) Le voci segnate da (II) si riferiscono al secondo volume, le altre si riferiscono al primo volume.

Acidobutirrometro di Gerber (II) 358, 378
— di Gerber e Siegfeld (II) . . . 387
Acqua di Javelle 141
— di Labarraque 141
— ossigenata 91
— ragia (II) 581
Acquavite (II) 310
— (Esempi di analisi) (II) 310
— di cereali (II) 319
— di cereali (Esempi di analisi) (II) 320
— di frutta (II) 315
— di frutta (Esempi di analisi) (II) 319
— di sidro (II) 315
Acque 1
— di lavaggio delle presse-filtro (II) 129
— di rifiuto dei diffusori (II) . . 129
— potabili 1
— potabili (Composizione di) . . . 40
— per uso industriale 39
Agave (II) 730
Ago di Vicat 274
Agro cotto 62
— crudo 62
Alcoli (II) 257
Alcool amilico 93
— metilico 94
— metilico (Ricerca e determinazione) (II) 299
Alcoolometri (II) 267
Alfa (II) 731
Alfenide 514
Alizarina (II) 691
Allihn (Tabella di —, per il glucosio) (II) 88
Alluman 520
Allume 192
— di cromo 163
Alluminato di sodio 100
Alluminatura 553
Alluminio 520
— (Esempi di analisi) 526
— manganese 520
— nichelio 520
Alpacca 514
— argentata 518
Amidi (II) 44
— di cereali (Caratteri microscopici degli) (II) 8
— di leguminose (Caratteri microscopici degli) (II) 9
Amidi di tuberi, radici, fusti (Caratteri microscopici degli) (II) 10
Amido di castagne (Caratteri microscopici di) (II) 11
Ammoniaca 101
Analisi elettrolitica dei metalli . . 419
Angeli (Saggio esplosivi) 670
Anidride carbonica 55
— solforosa 85
Anidridi interne (nei grassi) (II) . 413
Anilina 104
Antimonina 203
Antimonio 485
— (Esempi di analisi) 487
Antracene 599
Antracite 573
Apparecchio dei tessuti (II) . . . 744
Appiani (Metodo di —, per determin. anidride fosforica) 239
Aranciato di cromo 301
Arata (Saggio per vini) (II) . . . 214
Argentana 514
— (Esempi di analisi) 518
Argentatura 550
Argenterie false 518
Argento 528
Argentone 514
Argille 258
Armani e Barboni (Reazione di —, per il miele) (II) 160
Astakì 643
Azotidrato di piombo 697
Azoturo di piombo 697
Azzurro di Berlino 316
— di Brema 317
— di Parigi 316
— di Prussia 315
— di Turnbull 315
— montagna 316

B

Barbabietole (II) 104
Barite 107
Basi piridiche 603
Beckmann (Apparecchio crioscopico di) (II) 362
Bellier (Metodo di) (II) 433
— Reazione di) (II) 429
Benzine 615

Benzoilsulfoimide 180
Benzolo 591
— (Caratteri e composizione del) . 597
Berta (App. per esplosivi) . . . 671
Bettendorf (Reattivo di) 53
Biacca 291
— di zinco 296
Bianchi (Densimetro per polveri) . 660
Bianco di Amburgo 292
— di Griffith 296
— di Krems 292
— di Olanda 292
— di Venezia 292
— di zinco 294
— fisso 298
— permanente 298
Bicarbonato di sodio 109
Bicromato di potassio 110
— di sodio 111
Bieber (Reazione di) (II) 445
Bietole (II) 104
Bilancia di Westphal (II) 260
Biossalato di potassio 170
Birra (II) 163
Biscotti (II) 153
Bisolfato di sodio 112
Bisolfito di potassio 112
— di sodio 112
Bitartrato di potassio 114
Boli di gomma (II) 153
Bombe calorimetriche 564
Borace 115
Boracite 115
Borati naturali 115
Borato di sodio 115
Borocalcite 115
Boronatrocalcite 115
Boutron e Boudet (Metodo di) . . 6
Braunite 175
Bromo 116
Bromuro di potassio 118
Bronzi all'alluminio 469, 526
— — (Esempi di analisi) 470
— al manganese 467
— — (Esempi di analisi) 467
— al nichelio 467
— al piombo 466
— — (Esempi di analisi) 466
— al piombo-nichelio 468
— comuni 455
— fosforosi 463
Bronzi siliciosi 465
— — (Esempi di analisi) 466
— speciali 462
Bronzo d'alluminio leggero . . . 526
Brullé (Reazione di) (II) 428
Burnstyn (Gradi di) (II) 401
Burro (II) 374
— (Composizione media del) (II) . 384
— artificiale (II) 385
— di cacao (II) 454
— di fiorito (II) 385
— di ricotta (II) 385
— di siero (II) 385
Burrorifrattometro (II) 375
Butirrina (II) 385
Butirrolo (II) 385

C

Cadmia 475
Cainite 245
Calcari 250
Calce 268
Calci idrauliche 269
— (Esempi di analisi di) 278
Calciocianamide 236
Calcopirite 212
Calomelano 144
Calorie 561
Calorimetro di Lewis Thompson . 564
— di Mahler 566
Canapa (II) 729
— di Manilla (II) 731
Candele (II) 511
Candelite (II) 496
Canditi (II) 136
Caoutchouc (II) 613
Capelli (II) 737
Carbonato di ammonio 119
— di potassio 119
— di sodio 121
Carbone di legno 572
Carboni fossili 573
— fossili (Esempi di analisi di) . . 576
— fossili (Limiti di composizione dei) 575
Carburo di calcio 126
Carica delle sete (II) 819
Carmino di cocciniglia (II) . . . 697
— d'indaco (II) 690

Carnallite 245
Carne (II) 326
Carni conservate (II) 350
— insaccate (II) 329
— insaccate (Esempi di composizione di) (II) 340
Carnot (Reattivo di) 220
Carta al rosso Congo 605
— amidoiodurata 140
Catecù (II) 694
Catrame di carbon fossile 581
— greggio 583
Caucciù (II) 613
Cementi 269
— a presa lenta (Esempi di analisi di) 280
— a presa rapida (Esempi di analisi di) 279
Ceneri d'ossa 237
Cera del grasso di lana (II) 506
— d'api (II) 480
— di monte 650
— fossile 650
— montana 650
Cere (II) 480
— (Caratteri delle) (II) 489
— vegetali (II) 454
Ceresina 649
Cetina (II) 488
Charpentier-Volhard (Metodo) . . 38, 532
Cianuro di potassio 127
Cinabro 308
Cioccolata (II) 146
Citrati di magnesia (II) 156
Citrato di calcio 129
Citrometro 62
Clark (Metodo di – per durezza acque) 9
Clorato di potassio 133
— di sodio 134
Cloro 134
Cloroformio 138
Cloruro di ammonio 139
— di bario 139
— di calce 140
— di cromo 163
— di magnesio 142
— di potassio 245
— di sodio 144
— di zinco (Soluzione a 60° B.) (II) 753
— ferrico 141
— mercurico 142
Cloruro mercuroso 144
— stannico 148
— stannoso 150
Cobaltinitrito di sodio (Reattivo) . 232
Cocciniglia (II) 696
Cocco (Fibre di) (II) 732
Coefficiente di impurità degli spiriti (II) 276
Cognac (II) 311
— (Esempi di analisi) (II) 313
Coke 580
Colesterina (II) 421
Colofonia (II) 593
Coloranti acidi (II) 700, 706
— allo zolfo (II) 700, 705
— al tino (II) 700
— a mordente (II) 700, 706
— a sviluppo (II) 700
— basici (II) 699, 704
— diretti (II) 700
— salini (II) 700, 705
— sostantivi (II) 700
Colori (Ricerca dei–, sul cotone) (II) 789
— (Ricerca dei –, sulla lana) (II) 769
— (Ricerca dei –, nel burro) (II) 381
— (Ricerca dei –, nel pane) (II) 43
— (Ricerca dei –, nel vino) (II) . 214
— azzurri 311
— bianchi 290
— bronzo 327
— bruni 321
— del catrame (II) 699
— gialli 299
— grigi 321
— metallici 327
— minerali 282
— minerali azzurri e verdi (Schema per riconoscimento) 312
— minerali bianchi (Schema per riconoscimento) 291
— minerali bruni e neri (Schema per riconoscimento) 322
— minerali rossi e gialli (Schema per riconoscimento) 300
— neri 321, 325
— organici (II) 674
— organici artificiali (II) 699
— sintetici (II) 699
— rossi 299
— vegetali (II) 674
— verdi 311

Colorimetro di Duboscq (II) . . . 213
— di Stammer 619
Combustibili 556
— agglomerati 580
Composizioni di stagno 150
Concimi 216
— azotati 233
— complessi 247
— fosfatici 237
— potassici 245
Confetti (II) 152
Conserve di frutta (II) 143
Coppellazione dell'argento 529
— dell'oro 542
Corleis (Metodo di –, per carbonio) 338
Corteccie da tinta (II) 674
Coryphol (II) 496
Cornalba (Costante per il latte) (II) 363
Costanti polarimetriche degli zuccheri (II) 81, 92
— saccarimetriche degli zuccheri (II) 81, 92
Cotone (II) 726
— collodio 684
— fulminante 684
— mercerizzato (II) 728
Cremore di tartaro 114
Cristalli di soda 121
Cromato di potassio 151
Crusche (II) 29
Cruschelli (II) 29
Cuoi al cromo (II) 671
— al tannino (II) 660
— da suola (Esempi di analisi) (II) 670
Cuoio (II) 659
Curcumina (Soluzione di) (II) . . . 336

D

Dalican (Tabella di) (II) 462
Decrolina 157
Degragene (II) 507
Degras (II) 507
Denaturanti dello spirito (Ricerca e determinazione dei) (II) . . . 294
Destrina (II) 48
Detonatori 697
De Vijs (Metodo di –, per gli olii) (II) 409
Diamalto (II) 134
Diastafor (II) 134
Dinamiti 680
Dinamometri (II) 829
Distillato di bergamotto (II) . . . 555
Dobbin (Reattivo di) 122
Doratura 549
Dulcina (Ricerca della) (II). . 238, 323
Duralluminio 520
Durezza delle acque 6
— delle acque (Correzione della) . 42

E

Ebanite (II) 624
Ebullioscopio Malligand (II) . . . 182
Eggertz (Metodo di –, per carbonio) 345
Energia acida dei vini (II) . . . 198
Engler (Vischiosimetro) 633
Esplosivi 657
Essenza di arancio amaro (II) . . 553
— di arancio dolce (II) 554
— di bergamotto (II) 554
— — artificiale (II) 555
— di bigarade (II) 553
— di limone (II) 560
— — deterpenata (II). 567
— di mirbana 168
— di pino (II) 585
— di portogallo (II) 554
— di resina (II) 597
— di trementina (II) 584
Essenze (II) 536
— di agrumi (II) 553
Estratti coloranti (II) 674
— da tinta (II). 674
— di malto (II) 134
— tannici (II) 626
Estratto (Tabella per il calcolo nei vini) (II) 190
— di campeggio (II) 678
— di carne (II). 341
— di legno giallo (II) 681
— di legno rosso (II) 680
— di quercitrone (II) 682
Etere 151

F

Fachini e Dorta (Metodo di) (II) . 434
Factis (II) 617
Farinacci (II) 29

Farine (II) 1
— di cereali altri (Esempi di composizione) (II) 32
— di frumento (II) 27
— ed altri prodotti di macinaz. di grani (Esempi di composizione) (II) 31
— d'ossa 237
— lattee (II) 153
Farinette (II) 29
Fecce di vino. 89
Fecole (II) 44
— (Caratteri microscopici delle) (II) 11
Fegato di zolfo 200
Fehling (Liquido di) (II) 85
Ferricianuro di potassio 152
Ferrocianuro di potassio 153
Ferro 332
— (Esempi di analisi di) 367
— -alluminio 417
— -cromo 410
— -cromo (Esempi di analisi) . . 412
— dolce 332
— -manganese 404
— molibdeno 415
— molibdeno (Esempi di analisi) . 416
— silicio 400
— silicio (Esempi di analisi) . . . 403
— silicio-manganese 409
— titanio 416
— -titanio (Esempi di analisi) . . 417
— tungsteno 412
— -tungsteno (Esempi di analisi) . 414
— -vanadio 414
— -vanadio (Esempi di analisi) . 415
Ferruggine 164
Fettucce esaurite (II) 128
Fibre animali (Caratteri microscopici delle) (II) 733
— tessili (II) 720
— vegetali (Caratteri microscopici delle) (II) 726
Fiehe (Reazione di –, per miele (II) 160
Filati (II) 720
Fiori di zolfo 210
Fitosterina (II) 421
Fluoruro di antimonio e ammonio 203
— di antimonio e potassio. . . . 203
— di antimonio e sodio 203
— di cromo 163
Formaggio (II) 386
Formaldeide 153
Formiato di cromo 163
Fosfati 237
— minerali 237
Fosfato di sodio 155
— precipitato. 244
Fosforiti 237
Fosfuro di stagno 495
Fotometri 622
Frutta al siroppo (II) 142
Fulmicotone 684
Fulminato di mercurio 697

G

Gambier (II) 694
Gautier (Regola di –, per i vini (II) 201
Gay-Lussac (Metodo di –, per determ. argento) 535
— (Alcoolometro) (II) 267
Gelatine di frutta (II) 143
— esplosivi. 680
Gerber (Acidobutirrometro) (II) 358, 378
Gesso 277
Ghisa 332
— (Esempi di analisi) 368
— speculare 404
Giallo di cadmio 310
— di cromo 301
— di Marte 305
Gin (II) 320
Girard (Saggi per vini) (II) . . 215
Glicerina (II) 525
Glicorzo (II) 134
Glucosio (II) 130
Goldenberg-Géromont (Metodo di –, per tartari) 90
Gomma elastica (II) 614
— — vulcanizzata (II) 619
Gomme esplosive 680
Gradi Brix (Tabella di relazione col peso specifico) (II) 56
— saccarometrici (II) 55
Grado alcoolico (II) 183
— alcoolico (Tabella del calcolo dal peso specifico) (II) . . . 185, 264
— alcoolico Gay-Lussac (Tabella per riportarlo a 15°) (II) . . 268
— alcoolico Tralles (Tabella per riportarlo a 15°.56) (II) . . . 272

Grado clorometrico 141
— di fermentazione, delle birre (II) 167
— saccarometrico (Tabelle di correzione per la temperatura) (II) 63, 64
— saccarometrico delle birre (II) 166
— termosolforico (II) 422
Graduazione (della soda) 123
Grafite 324
Grassi (II) 392
— animali (II) 460
— di animali terrestri (Caratteri dei) (II) 474
— vegetali (II) 454
— vegetali (Caratteri dei) (II) . . 455
Grasso di Illipè (II) 459
— di lana (II) 486
— di Mahwa (II) 459
— di maiale (II) 464
— di Mowra (II) 460
— d'ossa (II) 471
— di stillingia (II) 459
Green (Metodo di –, per colori org.) (II) 701
— (Metodo di –, per ric. colori su fibre) (II) 761
Griess (Reattivo di) 12
Grimaldi (Reazione di –, per ess. di resina) (II) 588
Gruma di botte 89
Gruner (Tabella di composizione dei carboni) 575
Guttaperca (II) 624
Guzeit (Saggio di) 81

H

Halphen (Reattivo bromico di) (II) 442
— (Reazione di) (II) 440
— (Regola di –, per i vini) (II) . 199
— *e Gastaldi* (Reazione di) (II) . 441
— *e Grimaldi* (Reazione di –, per ess. di resina) (II) 589
Hauchecorne (Reazione di) (II) . . 428
Hausmannite 175
Hehner (Indice di) (II) 411
Herzfeld (Metodo di –, per zucchero invertito) (II) 121
— (Tabella di) (II) 122
Heydenreich (Reazione di) (II) . . 428
Hübl (Metodo di –, per gli olii) (II) 407

I

Idrato di bario 107
— di cromo 163
— di potassio 178
— di sodio 188
Idrogeno 155
Idrosolfiti 157
Idrosolfito di sodio 157
— -formaldeide 157
Idrotimetria 6
Inchiostri (II) 649
Indaco (II) 683
— (determinazione sulle fibre) (II) 804
— artificiale (II) 683
— sintetico (II) 683
Indice di acetile (II) 406
— di acetilacidità (II) 406
— di acidità (II) 399
— di Hehner (II) 411
— di idraulicità 270
— di iodio (II) 407
— di iodio assoluto (II) 411
— di iodio interno (II) 411
— di Maumené (II) 422
— di Reichert-Meissel (II) . . . 404
— di rifrazione (II) 64
— di saponificazione (II) 402
— termosolforico (II) 422
Inquartazione (per l'oro) 385
Inversione (degli zuccheri) (II) . . 93, 120
Iodio 158
Ioduro di potassio 159
Ipoclorito di potassa 141
— di soda 141
Iposolfito di sodio 205
Iraldite 157

J

Jägerschmidt (Reazione di –, per miele) (II) 160
Juta (II) 730

K

Kapok (II) 732
Kino (II) 574
Kirsch (II) 315

Kjeldahl-Wodlbaur (Metodo di) . . 226
— *Ulsch* (Metodo di) 224
König (Metodo di –, per la cellulosa) (II) 22
— (Saggio per vini) (II) 216
Köttstorfer (Gradi di) (II) 401

L

Lacche 328
Lana (II) 733
— di camelidi (II) 736
— di cammello (II) 736
— di capra d'Angora (II) 736
— di concia (II) 736
— di pecora (II) 734
— meccanica (II) 735
— Mohair (II) 736
— rigenerata (II) 735
— vegetale (II) 732
Landolt (Reazione di) 601
Lanolina (II) 487
Lardo (II) 464
Latta 491
Lattato di antimonio e calcio . . 203
– di antimonio e sodio 203
— di potassio 160
Latte (II) 355
— condensato (II) 369
— congelato (II) 369
— conservato (II) 369
— in pani (II) 369
— pastorizzato (II) 369
— sterilizzato (II) 369
Latti italiani (Limiti di composizione dei) (II) 367
Lattodensimetro di Quevenne (II) 356
Lattolina 160
Lattoni (nei grassi) (II) 413
Le Chatelier (Volumenometro di) . 271
Lega di Barbouze 520
Leghe di alluminio 520
— di alluminio e magnesio . . . 527
— di alluminio e rame 526
— di antimonio 484
— di argento 528
— -ferro-nichelio 509
— di nichelio. 509
— di oro 541
— di oro, argento e rame 547
Leghe di oro e rame 542
— di piombo 476
— di piombo e stagno 496
— di rame 426
— di stagno 487
— di zinco 471
— ferro-metalliche 399
Legni da tinta (II) 674
Lignite 573
Ligniti (Esempi di analisi di) . . 574
Lino (II) 728
— della Nuova Zelanda (II) . . . 731
Liquido di Fehling (II) 85
— molibdico 243
Liquori (II) 320
Litantrace 573
Litopono 296
Lovibond (Tintometro) (II) 645
Löve (Liquido di) (II) 631
Lubrificanti. 651
— consistenti 651
— emulsivi 655
Lummer e Brodhun (Fotometro) . 622
Lund (Reazione di –, per miele) (II) 160
Lyddite 691

M

Magistero di zolfo 211
Magnalio 527
Magnesia 160
Magnesite calcinata 160
Malligand (Ebulliscopio) (II) . . . 183
Malta normale (cementi) 274
Maltosio (II) 134
Manganite 175
Margarina (II) 385
Marmellate (II) 143
Marne 250
Marsh (Metodo di –, per ricerca arsenico) 79
Marzapane (II) 155
Masse cotte (zuccheri) (II) 115
Masut 643
Materiali cementizi 250
Materie tanniche (Esempi di composizione) (II) 646
Maumené (Indice di) (II) 422
Meissl (Tabella di –, per lo zucchero invertito) (II) 89

Meissl e Hiller (Metodo di –, per zucchero inv.) (II) 122
— *e Hiller* (Tabella di) (II) . . . 122
Melazzo (II) 116
Melinite 691
Melme (Zuccheri) (II) 129
Messinger (Metodo di –, per determ. acetone) 97
Metabisolfito di potassio 112
Metalli 331
— bianchi 501
— — (Esempi di analisi) 508
Metasolfito di sodio 114
Metilene 94
Michaelis (Volumenometro di) . . 268
Microscopia delle farine (II) 3
— delle fibre tessili (II) 720
Microscopio (Uso del) (II) 4
Miele (II) 157
— artificiale (II) 157
Milliau e Armani (Reazione di) (II) 439
— *Tortelli-Ruggeri* (Reazione di) (II) 440
Millon (Metodo di –, per la cellulosa) (II) 21
Minerale di zolfo 207
Minio 306
— di ferro 302
Miscela magnesiaca 227
Modulo idraulico (*Michaelis*) . . . 270
Molibdato ammonico (Soluzione di) 243
Morawski (Reazione di) (II) . . . 599
Mordenti (Ricerca dei) (II) . . . 765
— di cromo 163
— di ferro 164
— di stagno 150
Mostarde (II) 142
Mosto (II) 178

N

Naftalina 597
Naftetine 643
Nastro di Mulhouse (II) 694
Neri a base di carbone 325
Nero di bergamotto (II) 555
— di ossa 237, 325
Nessler (Reattivo di) 11
Nichelatura 551
Nichelio 509
— (Esempi di analisi) 512
Nitrato di argento 165
— di calcio 236
— di potassio 166, 236
— di sodio 233
Nitrito di sodio 167
Nitro 166
— del Chili 233
Nitroacetato di cromo 163
Nitrobenzina per rosso 168
Nitrobenzolo 168
Nitrocellulose 684
Nitroglicerina 679
Nitrometro 235
Nitromuriati di stagno 150
Numero degli acidi grassi insolubili e fissi (II) 411
— degli acidi volatili (II) 404
— degli acidi volatili insolubili (II) 380
— degli eteri (II) 403
— di acetilacidità (II) 406
— di acetile (II) 406
— di acetilsaponificazione (II) . . 407
— di acidità (II) 399
— di iodio (II) 407
— di iodio assoluto (II) 411
— di iodio interno (II) 411
— di saponificazione (II) 402

O

Ocre gialle 305
— rosse 305
Oleina (II) 502
— del grasso di lana (II) 503
Oleomargarina (II) 463
Oleum 83
Olii (II) 392
— amilici (II) 308
— antracenici 587
— da gas 628
— di acetone 169
— di anilina 105
— di animali marini (II) 475
— di animali marini (Caratteri degli) (II) 478
— di animali terrestri (Caratteri degli) (II) 474
— di catrame leggeri 585
— di catrame medii 587
— di catrame pesanti 587

Olii di cetacei (II) 476
— di pesce (II) 476
— di resina (II) 597
— di schisto 607
— emulsivi 655
— essenziali (II) 536
— essenziali (Caratteri e composizione) (II) 568
— eterei (II) 536
— idrogenati (II) 496
— impregnanti 590
— induriti (II) 496
— minerali 607
— minerali leggeri 615
— minerali medi 628
— minerali pesanti 629
— ossidati (II) 493
— soffiati (II) 493
— vegetali (II) 430
— vegetali (Caratteri) (II) 450
— volatili (II) 536
Olio al solfuro (II) 448
— di arachide (II) 430
— di balena (II) 476
— di cocco (II) 458
— di colza (II) 435
— di cotone (II) 439
— di fegato di merluzzo (II) . . 477
— di flemma 93
— di foca (II) 476
— di fusel 93
— di illipé (II) 459
— di legno di pino (II) 590
— di lino (II) 442
— di lino cotto (II) 491
— di mandorle (II) 444
— di Mowrah (II) 460
— di olive (II) 446
— di palma (II) 458
— di palmisti (II) 459
— di piedi (II) 473
— di ravizzone (II) 435
— di resina leggero (II) 597
— di resina pesante (II) 597
— di ricino (II) 449
— di sesamo (II) 452
— di spermaceti (II) 490
— per rosso turco (II) 498
Oltremare 313
Oro 541
Ossa 237
Ossalato di antimonio e ammonio 203
— di antimonio e potassio 203
— di antimonio e sodio 203
— di potassio 170
Ossidatura 553
Ossido di magnesio 160
Ossigeno 171
Ottonatura 553
Ottoni al ferro 447
— all'alluminio 447
— al manganese 445
— al piombo 444
— allo stagno 444
— complessi 449
— — (Esempi di analisi) 454
— comuni 439
— comuni (Esempi di analisi) . . 444
— speciali 444
Ozocerite 649

P

Packfong 514
Pakura 643
Pandermite 115
Pane (II) 32
Panificazione (Prova di) (II) . . . 19
Paraffina 646
Pasta normale (dei cementi) . . . 272
Paste alimentari (II) 39
Pece 588
— da birrai (II) 595
— di Borgogna (II) 595
Pelli (II) 659
Pelo di coniglio (II) 737
Pendolo balistico 675
Pensky-Martens (App. di) 631
Perborato di sodio 173
Perfosfati 239
— di ossa 239
— minerali 239
Permanganato di potassio 174
Perossido di bario 174
— di manganese 175
— di sodio 176
Persolfato di ammonio 176
— di potassio 177
Pertite 691
Peso normale per saccarimetri (II) 71
Petrolio da illuminazione 619

Petrolio greggio 608
Picnometri (II) 263
Pietra di paragone 542
Pinolina (II) 597
Piombatura 553
Piombo 476
— (Esempi di analisi) 480
— indurito 480
— — (Esempi di analisi) 484
Piridina 603
Piriti 212
Pirolignite di calce 48
— di ferro 49
— di piombo 49
Pirolusite 175
Pirosolfito di sodio 114
Pita (II) 730
Polarimetri (II) 68
Polarimetria (II) 66
Polarimetro di Laurent (II) . . . 69
Polenske (Numero di) (II) 380
Polisolfuri di potassio 200
Polvere di pelle cromata (II) . . . 637
— di zinco 475
— nera 677
— pirica 677
Polveri di latte (II) 369
— infumi 686
Potassa caustica 178
— greggia 119
— raffinata 120
Potere calorifico (Determinaz. del) 561
— dirompente (esplosivi) 674
— evaporante dei combustibili . . 561
— rotatorio (zuccheri) (II) 66
Pozzolane 261
— (Esempi di analisi di) 267
— artificiali 262
Presa (Saggio pei cementi) 273
Prodotti chimici 46
— tannici (II) 626
Prussiato giallo 153
— rosso 152
Psilomelano 175

Q

Quadriossalato di potassio 170
Quetsch (II) 315
Quoziente di purezza dei sughi zuccherini (II) 111

R

Raddrizzatore elettrolitico 420
Ramatura 553
Rame 426
— (Esempi di analisi) 434
— fosforoso 435
— -manganese 437
— silicioso 436
Ramié (II) 730
Rancidità (negli olii) (II) 424
Reichert-Meissl (Numero di) (II) . 404
Rendimento degli zuccheri (II) . . 126
Residui degli olii minerali 643
Resinati (II) 595
Resine indurite (II) 596
— sintetiche (II) 596
Riche-Halphen (Saggio di –, per i petroli) 627
Rifrattometri (II) 64, 539
Rimini (Reazione di –, per l'aldeide formica) (II) 336
Rivestimenti metallici 549
Rocques (Metodo di –, per spiriti) (II) 288
Rodanato di ammonio 198
Rongalite 157
Röse (Metodo di –, per spiriti) (II) 290
Rosso di cromo 301
— di Venezia 302
— inglese 302
Rota-Buzzi (Metodo di –, per colori organici) (II) 710
Rum (II) 314
— (Esempi di analisi) (II) 314

S

Sabbia normale (pei cementi) . . 274
Saccarimetri (II) 71
Saccarimetro Soleil-Ventzke (II) . 73
Saccarina 180
— (Ricerca della) (II) 237, 321
Saccarinato sodico 182
Saccarometri (II) 62
Saccarometro di Balling (II) . . . 62
— di Brix (II) 62
Sale di acetosella 170
— duro 245
Sali potassici per concimazione . . 245

Salino potassico 119
Salumi (Esempi di composizione di) (II) 340
Santorino 262
Saponi (II) 515
Saponificazione (II) 398
Scheibler-Dietrich (Apparecchio di) . 254
Schiff (Reattivo di) (II) 284
Schulze-Tiemann (Metodo di –, per determ. azoto) 30, 222
Scorie 242, 262
— Martin 244
— Thomas 242
Seccatività (degli olii) (II) . . . 426
Semolini (II) 30
Seta caricata (II) 738
— comune (II) 738
— cruda (II) 737
— greggia comune (II) 737
— sgommata (II) 738
Sete artificiali (II) 739
— naturali (II) 737
— selvatiche (II) 738
— vegetali (II) 732
Sevo (II) 461
— della China (II) 459
— vegetale (II) 459
Silicato di potassio 188
— sodio 187
Silicio 183
Silvinite 245
Siroppi (II) 113
— di amido (II) 130
— di fecola (II) 130
— di frutta (II) 143
Sisal (II) 730
Slivovitz (II) 315
Soda calcinata 121
— caustica 188
— greggia 121
Solfato 196
— di alluminio 189
— di alluminio e potassio 192
— di ammonio 233
— di cromo 163
— di cromo e potassio 163
— di magnesio 193
— di potassio 193, 245
— di rame 194
— di sodio 196
— ferrico 164
Solfato ferroso 192
Solfinimetro 210
Solfito di sodio 197
Solfoacetati di alluminio 45
Solfoacetato di cromo 163
Solfocianuro di ammonio 198
Solfomuriati di stagno 150
Solforicinato di ammonio (II) . . 498
— di sodio (II) 498
Solforimetro 210
Solfossilato di sodio 157
— di zinco 158
Solfuro di carbonio 199
— di potassio 199
— di sodio 200
Solventi per vernici (Densità, punto eboll. e altri caratteri) (II) . . 608
Sommacco (II) 632
Sonda di consistenza 273
Sostanze coloranti organiche (II) . 674
— — per il burro (Reazioni) (II) . 381
— grasse (II) 392
— tanniche (Reazioni caratteristiche delle) (II) 630
Soxhlet (Tab. di –, per il lattosio) (II) 90
Spartimento (oro) 542
Sparto (II) 731
Spermaceti (II) 488
Spiegel 404
Spiriti (II) 257
— industriali (II) 307
— industriali (Esempi di analisi) (II) 309
Spirito di resina (II) 597
Stagionatura del cotone (II) . . . 743
— della lana (II) 743
— delle sete (II) 741
Stagnatura 552
Stagno 488
— (Esempi di analisi) 491
— fosforoso 495
Stagnole 500
Stallatico 247
Stammer (Colorimetro) 619
Stannato di sodio 201
Stearina (II) 505
— del grasso di lana (II) 506
Strutto (II) 464
Sughi defecati (zuccheri) (II) . . 112
— densi (zuccheri) (II) 113
— di diffusione (zuccheri) (II) . . 109
— di limone e di altri agrumi . . 62

Sugna (II) 464
Surrogati del cinabro e vermiglione 306
— dell'essenza di trementina (II). 585
— della gomma elastica (II) . . . 613
— del grasso di maiale (II) . . . 464
— della trementina (II) 582

T

Talgol (II) 496
Tamarindi (II) 146
Tannino (II) 647
Tartari ed altri materiali tartarici 89
— greggi 89
Tartaro emetico 202
Tartrato di antimonio e potassio . 202
— di calcio greggio 89
Termoleometri (II) 423
Terra di Colonia 323
— d'ombra 321
— di Verona 320
— verde 320
Tessuti (II) 720
— misti (Determinazione delle singole fibre nei) (II) 750
Tetmajer (Sonda di) 273
Tetracloruro di carbonio 294
Tetraossalato di potassio. 170
Tiocianato di ammonio 198
Tiosolfato di sodio 205
Titolo dell'argento. 528
— dei filati (II) 829
— dei sevi (II) 461
— della soda 123
— delle leghe di argento 528
Tocchini (per l'oro) 542
Tolite 693
Tollens-Krüger (Metodo di –, per i pentosani) (II) 24
Toluidina liquida 107
Torba 572
Tortelli (Termoleometro di) (II) . . 423
— *e Fortini* (Saggi di –, per gli olii di crocifere) (II) 435
— *e Ruggeri* (Metodo di –, per separ. acidi grassi) (II) 416
— *e Ruggeri* (Metodo di –, per ric. acido arachico) (II) 431
Tralles (Alcoolometro) (II) 267
Trass 262
Trementina (II) 581
— artificiale (II) 582
Trinitrofenolo 691
Trinitrotoluolo 693
Tritelli (II) 29
Tritolo 693
Trotyl 693
Tungstato di sodio 205
Tuzia 475
Twitchell (Metodo di) (II) 520

U

Umidità normale dei tessuti (II) . 751
Unti da carro 651

V

Vanadato di ammonio 206
Vaselina 644
Vaseline artificiali 644
— naturali 644
Verde di Arnaudon 319
— di Brema 317
— di cromo 319
— di Guignet 319
— di Plessy 319
— di Scheele 317
— di Schnitzer 319
— di Schweinfurt 317
— montagna 317
Vermiglione 308
Vernici (II) 602
Vetro solubile 187
Vicat (Ago di) 274
Vielle (Saggio per esplosivi) . . . 667
Villavecchia e Fabris (Reazione di) (II) 453
Vino (II) 170
Vinocolorimetro di Salleron (II) . 212
Vischiosimetri. 634
Vischiosimetro di Engler 633
Volhard-Charpentier (Metodo di –, per determ. cloro). 28, 532

W

Wagner (Metodo di –, per determ. anidride fosforica) 243

Wein (Tabella di –, per il maltosio) (II) 89
Westphal (Bilancia di) (II) 260
Whisky (II) 320
Will (Saggio per esplosivi) 669

Z

Zincatura 552
Zinco 471
— (Esempi di analisi) 474
Zisium 520
Ziskon 520
Zolfo 206
— greggio 208
— raffinato. 209
— ramato 211
— sublimato 210
Zuccheri (II) 53
— (Costanti degli) (II) 92
Zucchero greggio (II) 118
— invertito (II) 136
— raffinato (II). 127

ERRATA-CORRIGE

Vol.	Pag.	Linea	ERRORE	CORREZIONE
I	64	11, dal basso	l. 4.536	l. 4.546
»	232	12, id.	120°	90°
»	372	8, dall'alto	30-40	10-15
»	655	15, dal basso	non deve	deve
»	655	14, id.	deve	non deve
II	24	17, id.	Tollens-Kröber	Tollens-Krüger
»	240	10 dall'alto	pag. 000 del Vol. I	pag. 408 del Vol. II
»	353	17, id.	pag. 94	pag. 491

EDITORE :: ULRICO HOEPLI :: MILANO

Prof. Dr. G. VITTORIO VILLAVECCHIA
Direttore dei Laboratori Chimici delle Dogane
con la collaborazione dei Dottori
G. FABRIS, G. ROSSI, A. BIANCHI, R. BELASIO

DIZIONARIO DI MERCEOLOGIA
E DI
CHIMICA APPLICATA

ALLA CONOSCENZA DEI PRODOTTI DELLE CAVE E MINIERE DEL SUOLO E DELL'INDUSTRIA CON SPECIALE RIGUARDO AI PRODOTTI ALIMENTARI, CHIMICI E FARMACEUTICI

Quarta edizione completamente rinnovata
(in corso di stampa).

Dirigere Commissioni e Vaglia all'Editore ULRICO HOEPLI - Milano.